

**Die Addition der Olefine an Azodicarbonester
und ihre Mechanismen**

Hanns Pohl

DIE ADDITION DER OLEFINE AN AZODICARBONESTER
UND IHRE MECHANISMEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Hanns Pohl

aus

Gablonz a. d. Neisse

April 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **27. MAI** 1959

Meiner lieben Mutter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0015

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Januar 1955 bis Dezember 1958 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen,

möchte ich an dieser Stelle für seine Anregungen ebenso wie für die mir jederzeit erwiesene Hilfe und Förderung herzlich danken.

Inhalt

Seite

Theoretischer Teil

Einführung	1
I. Reaktion der NN-Doppelbindung des Azodicarbonesters mit Olefinen .	3
A. Die Bruttoreaktion	3
B. Die möglichen Reaktionsmechanismen	5
C. Addition von 1,3-Diaryl-propenen	7
1. Die thermische Addition. Konstitution der Additionsprodukte ..	8
2. Versuche mit Radikalinitiatoren und -inhibitoren	10
3. Versuche mit Säure- und Basenkatalyse	11
4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels	12
D. Addition von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin	15
1. Die thermische Addition. Konstitution der Additionsprodukte ..	15
2. Versuche mit Radikalinitiatoren und -inhibitoren	17
E. Addition von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d ₂	19
1. Der Deuterium-Isotopeneffekt	19
2. Deuterium-Isotopeneffekt bei der Addition von 1,4-Dihydro- naphthalin an Azodicarbonester	21
F. Addition von Cyclohexen und Cyclopenten	23
G. Addition von Undecylensäure-äthylester und Cyclohexen-1,4- dicarbonsäure-dimethylester	25
II. Diskussion der Versuchsergebnisse	26

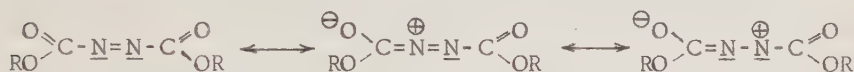
Experimenteller Teil

A. Addition von 1,3-Diaryl-propenen	33
1. Darstellung der Ausgangsstoffe	33
2. Addition von 1-p-Tolyl-3-phenyl-propen-1 und 1-Phenyl-3-p-tolyl-propen-1	35

3. Initiator- und Inhibitorversuche	40
4. Versuche mit Säure- und Basenkatalyse	42
5. Kinetische Messungen	42
B. Addition von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin	46
1. Darstellung der Olefine	46
2. Azodicarbonester und 1,2-Dihydronaphthalin	46
3. Azodicarbonester und 1,4-Dihydronaphthalin	50
C. Addition von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d ₂	53
1. Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d ₂	53
2. Azodicarbonester und 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d ₂	55
D. Addition von Cyclohexen und Cyclopenten	56
1. Azodicarbonester und Cyclohexen	56
2. Azodicarbonester und Cyclopenten	58
E. Addition von Undecylensäure-äthylester und Cyclohexen-1,4- dicarbonsäure-dimethylester	60
Literaturverzeichnis	63
Anhang: IR-Absorptionsspektren	

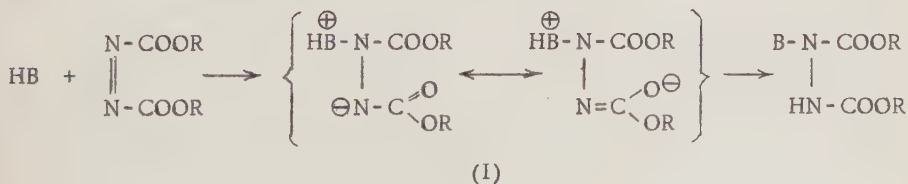
Einführung

Unter den verschiedenen Azoverbindungen nimmt der Azodicarbonester eine recht interessante Sonderstellung ein. Während Azoalkane gegen thermische Einflüsse im allgemeinen recht empfindlich sind und beim Erhitzen leicht in ein Molekül Stickstoff und zwei Alkyl-Radikale zerfallen, kann der Azodicarbonester bei 100°C im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Zur präparativen Zersetzung der Verbindung ist nach den Arbeiten von R. Stollé und W. Reichert¹⁾ sogar längeres Erhitzen in siedendem Naphthalin erforderlich. Sie erinnert damit an das allerdings noch weitaus stabilere Azobenzol und seine Derivate. Der Grund für diese hohe Beständigkeit dürfte wohl beim Azobenzol wie auch beim Azodicarbonester der sein, dass in beiden Verbindungen die Azogruppe durch zwei resonanzfähige Reste flankiert ist. Auf eine solche Resonanzbeziehung weist übrigens auch die intensiv orangefarbene Farbe des Azodicarbonesters hin; die Lichtabsorption ist hier, wieder in Analogie zum Azobenzol, und im Gegensatz zu den nur schwach gelb gefärbten Azoalkanen, weit in den Bereich des sichtbaren Lichtes verschoben. Von den zahlreichen mesomeren Grenzstrukturen, mit denen sich der Grundzustand des Azoester-Moleküls beschreiben lässt, seien hier nur einige aufgeführt:



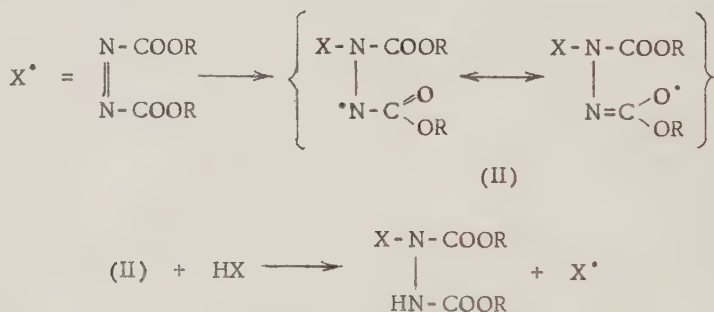
Andererseits besitzt der Azodicarbonester eine grosse Reaktionsbereitschaft gegenüber vielen Verbindungen der verschiedensten Körperklassen. Hier sollen vor allem die zahlreichen Additionsreaktionen der Azogruppe erwähnt werden. Sie lassen sich hinsichtlich ihres Chemismus in zwei Gruppen einteilen, eine mit polarem und eine mit radikalischem Mechanismus.

Wie obige Grenzstrukturen bereits andeuten, besitzt das Azoester-Molekül die Fähigkeit zur Anlagerung nucleophiler Agenzien am Azo-Stickstoff. So entsteht bei der Addition einer Base HB eine zwitterionische Zwischenstufe (I), die sich durch Verschiebung eines Protons zum endgültigen Reaktionsprodukt stabilisieren kann.



Die π -Bindung zwischen den beiden Stickstoff-Atomen wird also bei einer Umsetzung dieser Art heterolytisch gespalten.

Die gleiche π -Bindung kann aber auch homolytisch geöffnet werden, nämlich bei einer Reaktion mit einem radikalischen Teilchen, z.B. dem Alkyl-Radikal $X^\bullet$ eines Kohlenwasserstoffs HX. Hierbei wird ein radikalisches Addukt (II) gebildet, das wieder durch Mesomerie mit der Carbonyl-Gruppe eine gewisse Stabilisierung erfährt. Unter günstigen energetischen Voraussetzungen — annähernd gleiches Energieniveau der beiden Radikale $X^\bullet$ und II — kann nun eine Radikal-Kettenreaktion in Gang kommen, in deren Verlauf aus einem Molekül des Reaktionspartners HX durch das Radikal II ein Wasserstoff-Atom abgetrennt und so ein neues Primärradikal $X^\bullet$ in Freiheit gesetzt wird, das jetzt erneut mit einem Azoester-Molekül in Reaktion treten kann.



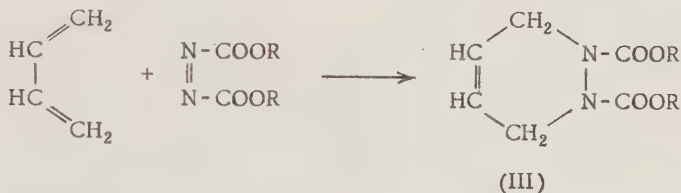
Hier sollen nicht die vielen verschiedenen Additionsreaktionen des Azodicarbonesters aufgeführt werden. Sie sind zuletzt von R. Huisgen u.a.²⁾ zusammengestellt und die meisten von ihnen auf Grund neuerer Untersuchungen^{2, 3)} oder nach den Ergebnissen früherer Arbeiten nach einem der beiden erwähnten Reaktionsmechanismen gedeutet worden.

Zum Schluss sei noch auf eine zunächst nur formale Analogie zwischen den Additionsreaktionen des Azodicarbonesters und denen des Maleinsäure-anhydrids und des molekularen Sauerstoffs hingewiesen. So ergeben diese drei Verbindungen bei der Reaktion mit Aldehyden⁴⁻⁶⁾, mit Dien⁷⁻¹²⁾ und mit Olefinen^{9, 11-15)} analoge Additionsprodukte. Bezüglich des Mechanismus dieser Umsetzungen bestehen jedoch Unterschiede insofern, als die Neigung zur radikalischen Reaktion, also zur homolytischen Öffnung der π -Bindung, in der Reihenfolge vom Maleinsäure-anhydrid über den Azodicarbonester zum Sauerstoff-Molekül zunimmt. Dass zumindest der molekulare Sauerstoff bei seinen Reaktionen einen Radikalmechanismus bevorzugt, erscheint verständlich, sind doch hier die beiden π -Elektronen bereits im Ausgangszustand weitgehend entkoppelt, wie die niedrige Bindungsenergie des O_2 -Moleküls von 118 kcal und das Auftreten von Paramagnetismus zeigen.

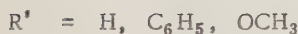
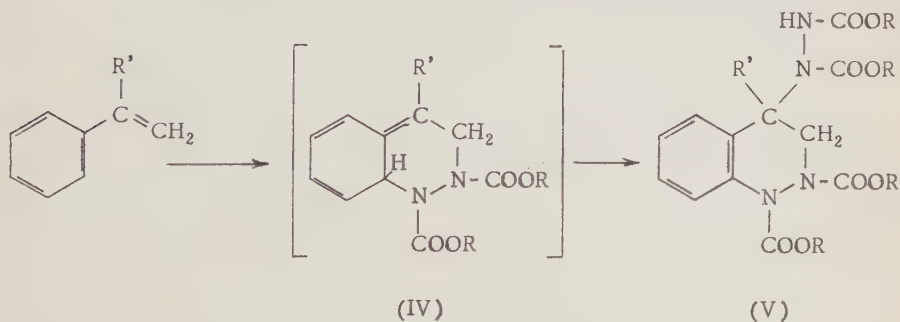
I. Reaktion der NN-Doppelbindung des Azodicarbonesters mit Olefinen

A. Die Bruttoreaktion

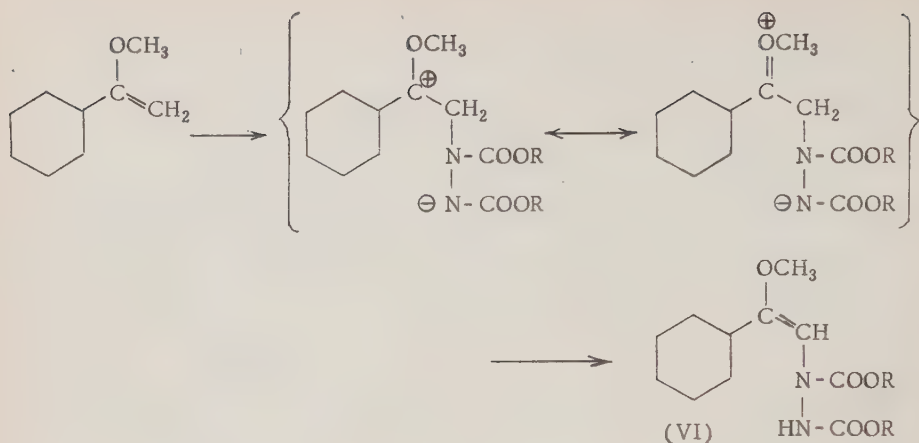
Nach den Untersuchungen von O. Diels und K. Alder und deren Arbeitskreisen können die Reaktionen des Azodicarbonesters mit Olefinen schon bruttomässig recht verschiedenartig verlaufen. 1,3-Diene addieren ein Mol Azoester pro Mol Dien in 1,4-Stellung⁸⁻¹⁰⁾; so reagiert Butadien unter Bildung des 1,2,3,6-Tetrahydro-pyridazin-1,2-dicarbonesters (III)¹⁰⁾.



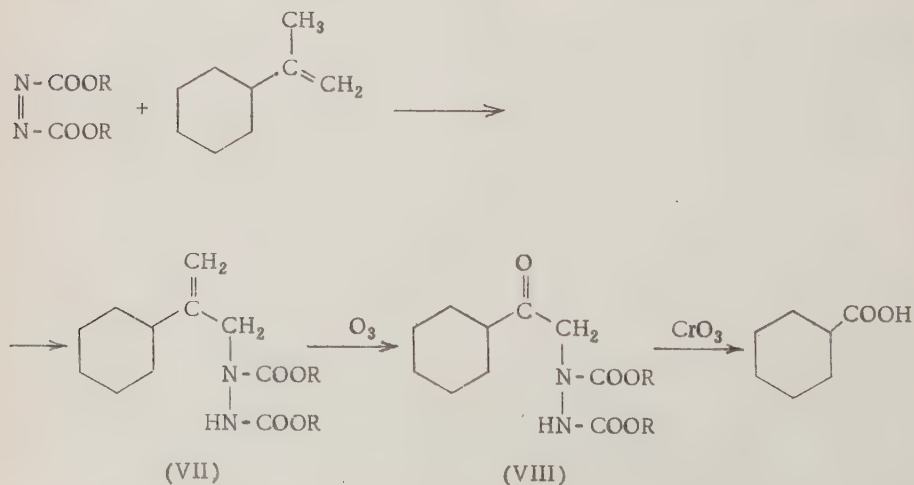
Ganz analog verhalten sich andere Diene, wie z.B. Myrcen⁹⁾, trans-trans-1,4-Diphenyl-butadien¹⁰⁾, Cyclopentadien⁸⁾ und Furan-Derivate wie etwa das Furfurol-diacetat¹⁰⁾. Auch bei der Einwirkung von Azodicarbonester auf Styrol⁹⁾, 1,1-Diphenyl-äthen oder α -Methoxy-styrol¹⁰⁾ dürfte die erste Reaktionsstufe eine Diensynthese sein. Doch lässt sich hier das primäre Reaktionsprodukt IV nicht isolieren, denn in einer raschen Folgereaktion wird noch ein zweites Molekül Azoester angelagert und damit das aromatische Bindungssystem wiederhergestellt (V).



Allerdings liess sich bei der Reaktion mit α -Methoxy-styrol auch ein Monoaddukt VI fassen, das seine Entstehung vermutlich dem positiven mesomeren Effekt der Alkoxyl-Gruppe in β -Stellung verdankt. Ein gleichartiges Additionsprodukt wird nämlich allgemein bei der Einwirkung von Azodicarbonester auf Vinyläther erhalten¹⁰⁾.



Aliphatische Olefine vom Propen aufwärts, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette, wenn sie nur am Allyl-Kohlenstoff noch mindestens ein Wasserstoff-Atom tragen, reagieren dagegen unter Bildung von Allyl-Derivaten. Diese Reaktion beschrieben erstmals O. Diels und K. Alder⁹⁾, die bei der Einwirkung von Azodicarbonester auf α -Methylstyrol bei Raumtemperatur ein Additionsprodukt isolieren konnten, das sie allerdings zuerst noch als Kernsubstitutionsprodukt auffassten, weil es nach seinen Reaktionen zu schliessen, in der Seitenkette eine olefinische Doppelbindung besitzen musste. Erst bei späteren Arbeiten wurde von K. Alder, F. Pascher und A. Schmitz¹⁴⁾ die richtige Konstitution VII des Adduktes erkannt. Sie erhielten nämlich als Oxydationsprodukt ein Keton der Formel VIII, das seinerseits durch Chromsäure-Oxydation weiter zur Benzoesäure abgebaut werden konnte.



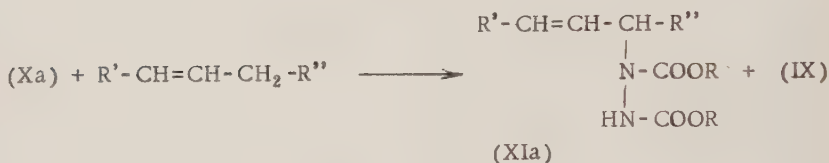
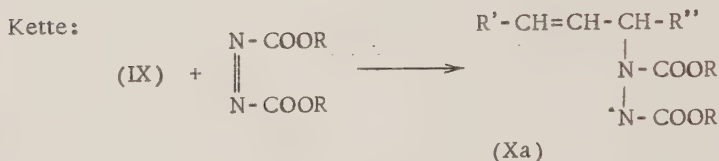
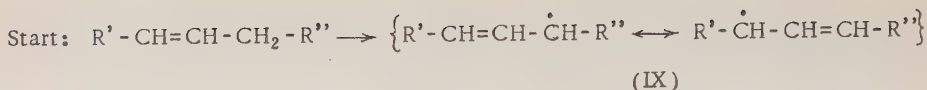
Die gleiche Reaktion mit dem Azodicarbonester wurde später an einer Reihe weiterer Olefine, wie Isobuten, Diisobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Dipenten und auch an hochmolekularen Olefinen wie dem Kautschuk beobachtet. Über einige Beispiele für analoge Additionsreaktionen berichteten ausserdem E. Müller und S. Petersen ^{1 5)}.

B. Die möglichen Reaktionsmechanismen

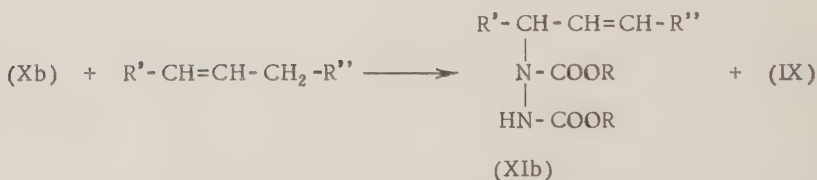
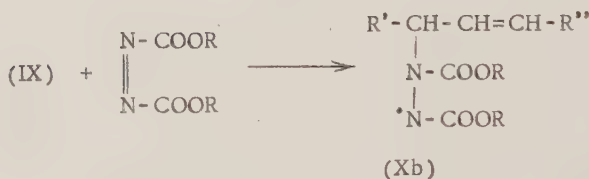
Während die Addition der 1,3-Diene an den Azodicarbonester analog den Dien-synthesen mit Maleinsäure-anhydrid mit der Bildung eines Elektronenübergangs-komplexes eingeleitet werden dürfte, ist die Addition der Vinyläther wahrscheinlich eine elektrophile Substitution der CC-Doppelbindung durch den Azoester als elektrophiles Agens, zumal die nucleophile Aktivität der Doppelbindung durch die β -ständige Alkoxy1-Gruppe stark erhöht wird.

Dagegen sind für die Addition einfach ungesättigter Olefine von vornherein sowohl der Mechanismus einer Radikalkettenreaktion als auch der einer polaren Reaktion möglich. Von jedem der beiden Reaktionspartner sind Umsetzungen mit jedem der erwähnten Chemismen bekannt.

Bei einer Addition mit radikalischem Mechanismus müsste zuerst aus einem Molekül des Olefins durch Abtrennung eines Wasserstoff-Atoms aus der Allyl-Stellung ein Startradikal IX erzeugt werden. Das könnte entweder durch den Zerfall peroxydischer Autoxydationsprodukte geschehen, wie sie sich in den Olefinen bei Luftzutritt stets bilden, oder auch durch Fremdradikale, die durch den kontrollierbaren Zerfall geeigneter Generatoren in der Lösung freigesetzt werden können ²⁾. Wegen seiner Mesomerie besitzt nun aber das Radikal IX zwei für den Angriff des Azoester-Moleküls mehr oder weniger gleichberechtigte Zentren, so dass sich beim ersten Reaktionsschritt nebeneinander zwei allyl-isomere Addukte Xa und Xb bilden könnten. Unter der schon erwähnten Voraussetzung — vergleichbares Energieniveau von IX und Xa bzw. Xb — könnte es nun wieder zu einer Radikal-Kettenreaktion kommen, deren zweite Teilreaktion zum stabilen Addukt XIa bzw. XIb und zu einem neuen Radikal IX als Kettenträger führen würde.



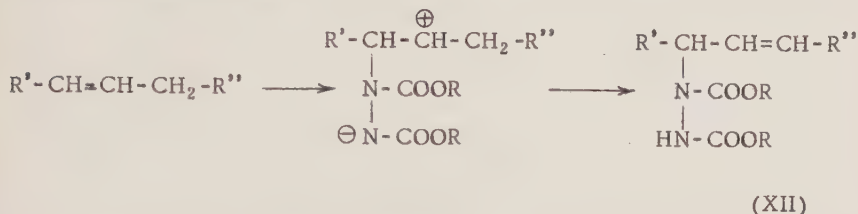
bzw.



Erst durch irgendeine Abbruchreaktion, wie Kombination oder Disproportionierung zweier Radikale würde die Kettenreaktion zum Stillstand gebracht werden.

Bei einem polaren Chemismus der Addition würde dagegen der Azodicarbon-ester immer an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoff-Atome angreifen. Das Reaktionsprodukt XII sollte dann, im Gegensatz zu dem einer radikalischen Reaktion, einheitlich sein. Auch wäre die Addition hier zwangsläufig mit einer

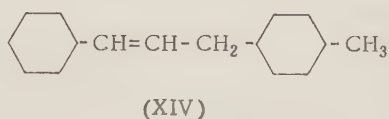
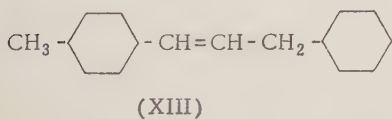
Verschiebung der CC-Doppelbindung verbunden, während von den beiden isomeren Addukten der Radikalkettenaddition das eine die Doppelbindung an der ursprünglichen Stelle behalten hätte.



Auf Grund der früheren Arbeiten lässt sich eine Entscheidung für den einen oder den anderen Reaktionsverlauf noch nicht treffen. Nur bei wenigen Additionsprodukten ist die angegebene Konstitution experimentell gesichert; und in diesen Fällen kann die Bildung der Addukte nach jedem der hier diskutierten Mechanismen gedeutet werden. Vor einigen Jahren fanden R. Huisgen und F. Jakob³⁾, dass die Geschwindigkeit der Addition von Cyclohexen an Azodicarbonester durch Zusatz von Radikalgeneratoren etwa in demselben Masse gesteigert werden kann, wie es schon vorher bei der radikalischen Addition von Fluoren an Azoester beobachtet worden war²⁾. Doch war eine Inhibierung der Reaktion nur in verhältnismässig geringem Umfange möglich, obwohl die gleichen Radikalinhibitoren angewendet wurden, die die Fluorenaddition weitgehend zu verlangsamen oder praktisch zu unterbinden vermochten. Ob die Ursache hierfür der fehlende Ausschluss des Luftsaauerstoffs oder eine in gewissem Ausmass nebenher laufende polare Addition war, wurde nicht näher untersucht. Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, weitere Versuche zur Beantwortung dieser Frage zu unternehmen.

C. Addition von 1,3-Diaryl-propenen

Als Modellsubstanzen für die Addition an den Azodicarbonester schienen aus mehreren Gründen die beiden isomeren unsymmetrisch substituierten 1,3-Diphenylpropene XIII und XIV



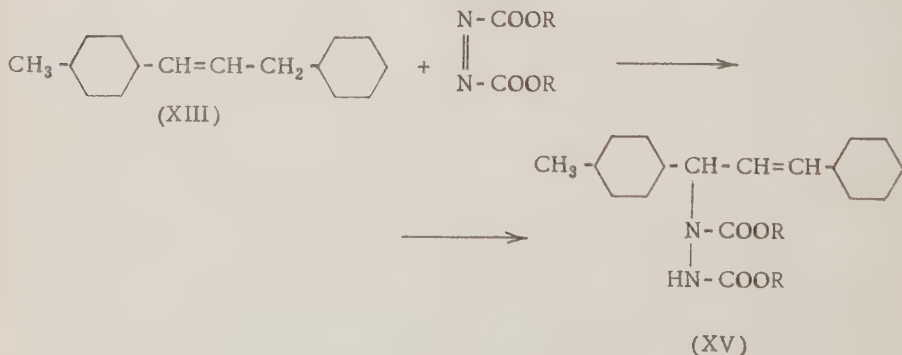
besonders geeignet zu sein. Sie besitzen jeweils nur eine für die Reaktion zugängliche Allylstellung; bei einer radikalischen Reaktion waren daher nur zwei, bei einer polaren lediglich ein einziges Additionsprodukt zu erwarten. Wegen der Ver-

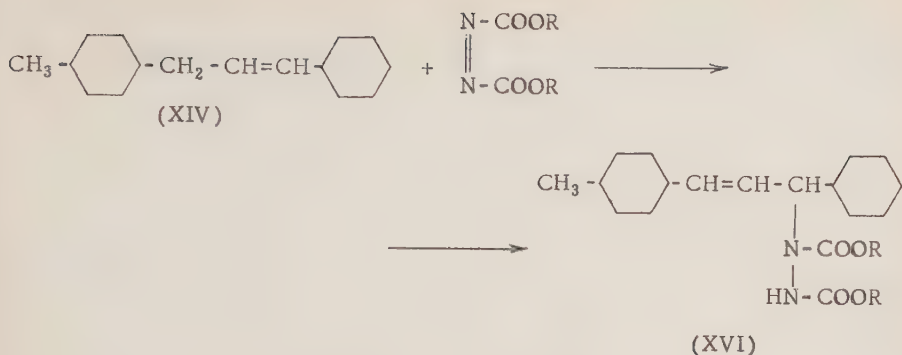
schiedenheit der Reste R' und R'' (s. Reaktionsschema auf S. 6) mussten zudem die beiden isomeren Addukte voneinander verschieden sein. Auch war ein stärkeres Ausmass an Polymerisation bei diesen Olefinen nicht zu befürchten. Ob Nebenreaktionen wie Seitenkettenaddition, Kernsubstitution oder Diensynthese eintreten würden, musste das Experiment zeigen.

Die Darstellung der Olefine wurde nach einer von C.S. Rondestvedt¹⁶⁾ angegebenen Vorschrift durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden 1,3-Diarylpropanolen vorgenommen, die ihrerseits durch Lithiumalanat-Reduktion der Benzalacetophenone leicht zugänglich waren. Da die Wasserabspaltung unter den angewandten Bedingungen möglicherweise mit einer Verschiebung der CC-Doppelbindung verbunden sein konnte, wurden die Olefine durch Überführung in ihre kristallinen Dibromide und anschliessende Halogenabspaltung gereinigt. Die Lage der Doppelbindung wurde ausserdem durch oxydative Spaltung mittels Ozon nochmals überprüft. Die reinen Olefine ergaben wesentlich einheitlichere Additionsprodukte als die ungereinigten.

1. Die thermische Addition. Konstitution der Additionsprodukte.

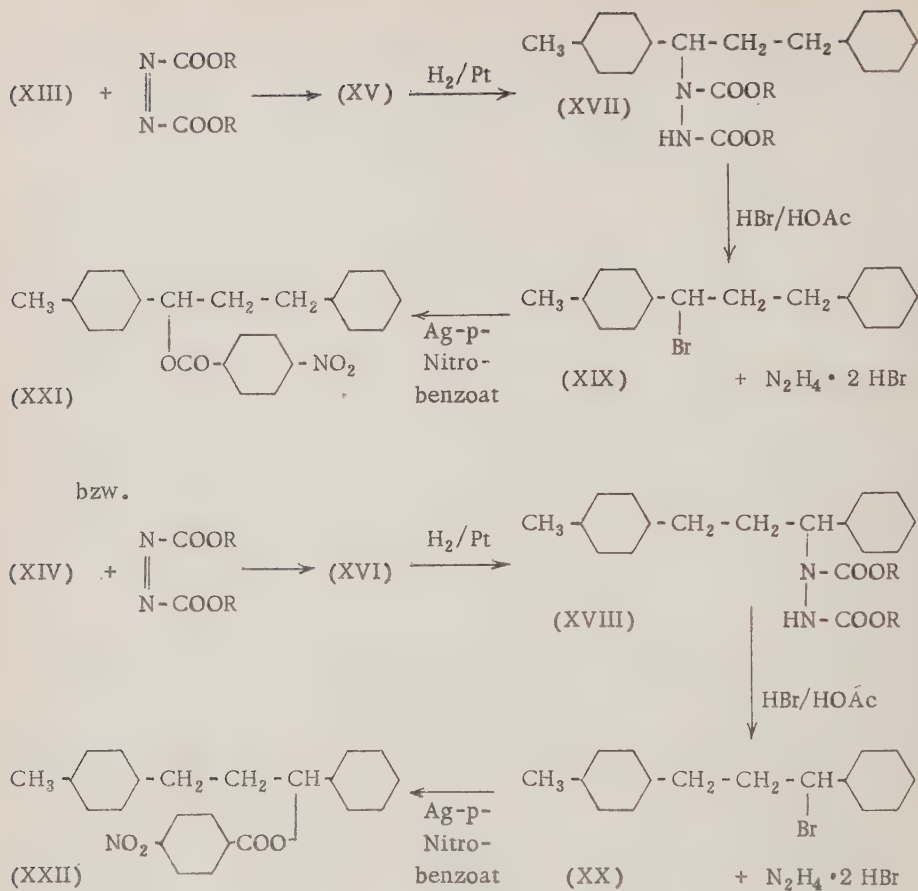
Bei der Reaktion mit Azodicarbonester in siedendem Cyclohexan war die orangefarbene Azoester-Farbe bereits nach einigen Stunden und in einem äquimolaren Gemisch der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur nach etwa einer Woche praktisch verschwunden. Die Reaktionsprodukte waren zähe, zu hellgelben Harzen erstarrende Öle, die nach Anreiben mit Benzol kristallisierten. Aus XIII und XIV wurden verschiedene 1:1-Addukte erhalten. Sie addierten Brom, waren durch Permanganat oxydierbar und besaßen auf Grund der nachfolgend beschriebenen Versuche die Konstitution XV und XVI. Die maximale Ausbeute an reinem, aus Äthanol umkristallisiertem Addukt betrug bei XV 33%, bei XVI 46% d.Th.





Zur Ermittlung der Konstitution XV und XVI wurden zuerst Versuche zur oxydativen Spaltung der olefinischen Doppelbindung unternommen. Nach der Ozonisation der Additionsprodukte und der reduktiven Spaltung der Ozonide konnten jedoch nur Benz- bzw. p-Tolualdehyd, nicht aber die Spaltstücke mit dem Dicarbäthoxyhydrazino-Rest isoliert werden. Immerhin stimmten diese Ergebnisse mit denen der folgenden Versuche überein.

Bei der katalytischen Hydrierung nahmen beide Additionsprodukte jeweils ein Mol Wasserstoff auf und gingen in XVII und XVIII über. Der weitere Abbau dieser beiden Verbindungen wurde nach einer Methode vorgenommen, die sich bereits beim Azoester-Addukt des Fluorens bewährt hatte. Dort entstand aus dem 9-(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-fluoren bei der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in siedendem Eisessig das 9-Brom-fluoren²⁾. Ähnlich führte die Einwirkung von HBr auf XVII bzw. XVIII zu dem Dihydrobromid des Hydrazins und zu den öligen isomeren Bromiden XIX bzw. XX. Beim Kochen von XIX bzw. XX mit Silber-p-nitrobenzoat in Äther entstanden durch doppelte Umsetzung das 1-(p-Tolyl)-3-phenyl-propyl-1-p-nitrobenzoat (XXI) bzw. das 1-(p-Tolyl)-3-phenyl-propyl-3-p-nitrobenzoat (XXII). Beide Ester waren identisch mit Vergleichspräparaten, die aus den von der Darstellung der Modellsubstanzen bekannten Carbinolen erhalten wurden. Aus diesen Versuchen ergibt sich also das folgende Reaktionsbild:



2. Versuche mit Radikalinitiatoren und -inhibitoren

Eine einfache Methode zum Nachweis einer Radikal-Kettenreaktion beruht auf der Möglichkeit, die Start- oder die Abbruchreaktion der Radikalkette zu beeinflussen. Die Häufigkeit der Startreaktion lässt sich ebenso wie die des Kettenabbruchs durch die Erzeugung von Zündradikalen erheblich steigern. Solange die Stationärkonzentration an Radikalen nicht zu hoch ist, profitiert bevorzugt die Startreaktion und damit auch die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion von dieser Initiierung. Eine Umsatzsteigerung auf Zusatz von Radikalgeneratoren kann daher als Beweis für den Ablauf einer Radikalkette angesehen werden. Ein radikalischer Chemismus auch der unbeeinflussten Reaktion kann jedoch erst dann als erwiesen gelten, wenn es gelingt, die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit durch Förderung der Abbruchreaktion zu vermindern. Man erreicht dies durch den Zusatz von Radikal-inhibitoren, die die radikalischen Kettenträger — sei es durch Kettenübertragung

oder Addition — in energieärmere Radikale zu überführen vermögen, die selbst zu einer Fortsetzung der Kette nicht mehr in der Lage sind.

Der Einfluss von Initiatoren und Inhibitoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde folgendermassen untersucht: Gleiche Ansätze wurden mit entsprechenden Zusätzen bestimmte Zeit auf konstanter Temperatur gehalten und anschliessend die Ausbeute an Additionsprodukt bestimmt. Ein etwaiger Azoester-Überschuss wurde dann durch Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung reduziert und die Reaktion auf diese Weise unterbrochen; dabei löste sich der Hydrazin-dicarbonester in der alkalisch reagierenden Sulfitlösung. Bei 50° war die Reaktion nach 8 Stunden praktisch beendet; daher wurde für die Serienversuche der 2-Stunden-Ansatz gewählt, der bei zwei Versuchen ohne Zusatz eine Ausbeute von 37 bzw. 41% an destilliertem, öligen Additionsprodukt ergab. Die in Gegenwart von Initiatoren bzw. Inhibitoren erhaltenen Ausbeuten, bezogen auf den im Überschuss eingesetzten Azoester, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Inhibitorversuche lassen erkennen, dass selbst Jod und Acrylsäurenitril, die die Fluoren-Addition an Azoester fast vollständig verhindert hatten²⁾, ohne nennenswerten Einfluss auf die Ausbeute an Addukt blieben. Zwar wurde bei dem Ansatz in Acrylsäurenitril die Bildung einer geringen Menge Polyacrylnitril beobachtet, doch waren die Polymeren so niedermolekular, dass sie im Monomeren gelöst blieben und erst beim Schütteln mit der Sulfitlösung ausflockten.

Als Initiatoren kamen bei der Versuchstemperatur Phenylazotriphenylmethan (mit einer Halbwertszeit von 93 Min. bei 50° in Cyclohexan^{1 7)}) und Dibenzoylperoxyd (Halbwertszeit in siedendem Cyclohexan 59 Min.^{1 8)}) in Frage. Wie die Tabelle 1 zeigt, war die Ausbeute an Additionsprodukt bei beiden Versuchen sogar etwas niedriger als bei dem nicht initiierten Ansatz. Dagegen entstand eine grössere Menge nichtflüchtigen hochpolymeren Destillationsrückstands.

Ein hinreichendes Kriterium für eine Radikal-Kettenreaktion wäre es in diesem Falle auch gewesen, wenn in den Additionsprodukten jeweils beide isomeren Addukte (XV) und (XVI) nebeneinander nachweisbar gewesen wären. Es gelang jedoch nicht, aus den Mutterlaugen der Kristallisation von XV bzw. XVI jeweils noch das zweite Isomere zu isolieren.

3. Versuche mit Säure- und Basenkatalyse.

Bereits Stollé und seine Mitarb.^{1, 1 9)} zeigten, dass der Azodicarbonester in Gegenwart starker Säuren zur Kernsubstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe befähigt ist, während doch die Reaktion ohne Säurezusatz nur bei aromatischen Aminen, wie dem p-Xylidin^{2 0)} und den Naphthylaminen^{2 1)} zum Zuge kommt.

Tabelle 1: Einfluss von Radikalinhhibitoren und -generatoren sowie von sauren und basischen Katalysatoren auf die Ausbeute an Additionsprodukt (XV).
 Ansatz: 1.50 g (= 7.2 mMol) Olefin (XIII), 0.84 g (= 4.8 mMol) Azo-
 ester, gelöst in 5.0 ml Cyclohexan.
 Reaktionszeit: 2 Stunden. Temperatur: $50 \pm 0.5^\circ$.

Zusatz	Ausbeute (%)	Bemerkungen
ohne	37	
ohne	41	
100 mg p-Benzochinon	36	
30 mg Jod	33	Teilw. Jodaddition
Acrylsäurenitril	32	Statt Cyclohexan 5 ml Acrylnitril als Lösungsmittel. Wenig Polyacrylnitril.
120 mg Phenyl-azo-triphenyl- methan	30	Mehr Polymerisation
200 mg Dibenzoyl-peroxyd	25	Mehr Polymerisation
1.20 g Polyphosphorsäure	42	
200 mg Kaliumcarbonat	38	

Da nun die hier beschriebene Reaktion offenbar keinen radikalischen, sondern einen polaren Mechanismus besitzen musste, wäre auch bei ihr eine positive Säurekatalyse zu erwarten gewesen. Der Versuch zeigte jedoch, dass ein Zusatz von Polyphosphorsäure zum Reaktionsgemisch die Adduktausbeute nicht zu steigern vermag (s. Tabelle 1). Stärkere Säuren, wie etwa Schwefelsäure, konnten wegen der Polymerisationsgefahr nicht verwandt werden.

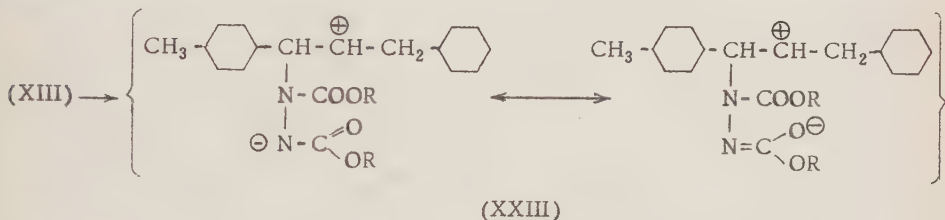
Dass auch eine heterogene Katalyse durch Kaliumcarbonat die Reaktionsgeschwindigkeit unbeeinflusst lässt, ist verständlich, da die Abspaltung eines Protons in der Allylstellung erst bei Anwendung viel stärkerer Basen zu beobachten ist²²⁾.

4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels

Ein wichtiger Hinweis auf den polaren Mechanismus einer Reaktion ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Nimmt nämlich die elektrische Ladung der Reaktionsteilnehmer bei der Bildung des Übergangszustandes der RG-bestimmenden Reaktionsstufe zu oder wird eine schon vorher vorhandene Ladung dabei auf einen engeren Bereich konzentriert,

dann nimmt hierbei auch die Solvation der reagierenden Teilchen zu. Umgekehrt wird die Solvation geringer, wenn die Bildung des Übergangszustandes mit einem Verlust oder einer Verteilung elektrischer Ladung verbunden ist. Da nun die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel-Molekülen ein exothermer Vorgang ist, kann bei zunehmender Solvation die Aktivierungsenthalpie zum Teil durch die frei werdende Solvationsenergie kompensiert werden. Da aber die Solvationsenergie mit der Polarität des Lösungsmittels wächst, wird der Einfluss der Solvation auf die Aktivierungsenthalpie und damit schliesslich auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei polaren Lösungsmitteln stärker sein als bei unpolaren.

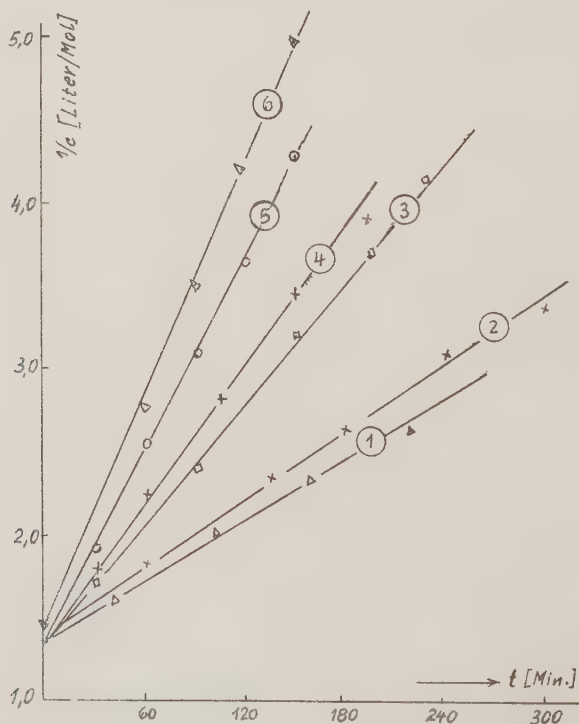
Die RG-bestimmende Stufe der polaren Addition der hier verwandten Olefine an den Azodicarbonester würde zu einem Zwitter-Ion (XXIII) als Zwischenstufe führen.



Man darf wohl annehmen, dass bereits der Übergangszustand dieser Teilreaktion die Formalladungen weitgehend vorgebildet enthält, dass also seine Bildung mit einer Zunahme der Solvation verbunden ist. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wäre daher zu erwarten. Ein solcher Effekt konnte, wenn auch nur in überraschend geringem Ausmass, wirklich festgestellt werden. Die Umsetzung ist nach kinetischen Messungen – die Abnahme der Konzentration an Azodicarbonester wurde dabei durch jodometrische Titration verfolgt³⁾ – eine Reaktion zweiter Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante k_2 beim Übergang von Cyclohexan zu Nitrobenzol als Lösungsmittel auf das Vierfache zunimmt. Die Tabelle 2 gibt die gemessenen k_2 -Werte zusammen mit den Dielektrizitätskonstanten der angewandten Lösungsmittel wieder. Zwar nehmen die Werte beider Grössen nicht immer in gleichem Sinne zu, doch ist zu berücksichtigen, dass die Dielektrizitätskonstante nur ein Mass für die rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes darstellt, während zur Solvation noch eine Reihe anderer Phänomene beitragen.

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von (XIII) an Azodicarbon-
ester in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.
Messtemperatur $50^\circ \pm 0.05^\circ$.

Lösungsmittel	ϵ	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Cyclohexan	2.023 (20°) ²³⁾	6.1
Dioxan	2.209 (25°) ²³⁾	6.7
N-Dimethylformamid	36.71 (25°) ²⁴⁾	12
Acetonitril	37.5 (20°) ²³⁾	13
1,2-Dichloräthan	10.36 (25°) ²³⁾	19
Nitrobenzol	34.82 (25°) ²³⁾	24



Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von (XIII) an Azodicarbonester in
1) Cyclohexan, 2) Dioxan, 3) N-Dimethylformamid, 4) Acetonitril,
5) 1,2-Dichloräthan, 6) Nitrobenzol.

D. Addition von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin

In einer Reihe weiterer Versuche wurde die Addition isocyclischer Olefine an den Azodicarbonester näher untersucht. Als Modells-substanzen erschienen wegen ihrer Ähnlichkeit zu den schon besprochenen Diarylpropenen sowie zum Cyclohexen die beiden isomeren Dihydronaphthaline besonders geeignet. Auch sind sie einfach rein darstellbar.

Das 1,2-Dihydronaphthalin (XXIV) wurde nach der Anweisung von J. v. Braun u. G. Kirschbaum²⁵⁾ aus 1,2-Dibrom-tetralin gewonnen, das mit Magnesium in absolutem Äther enthalogeniert wurde.

Das 1,4-Dihydronaphthalin (XXV) ist nach E. Bamberger und W. Lodter²⁶⁾ durch Hydrierung von Naphthalin mit Natrium in siedendem Äthanol zugänglich. Dabei fällt ein Gemisch der beiden isomeren Dialine an, aus dem die 1,4-Dihydro-Verbindung, wie zuerst von J. Sand und O. Genssler²⁷⁾ beschrieben, als in Äther und Wasser unlösliche kristalline Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-acetat isoliert und aus dieser durch Schütteln mit verdünnter Mineralsäure in reiner Form wieder freigesetzt werden kann.

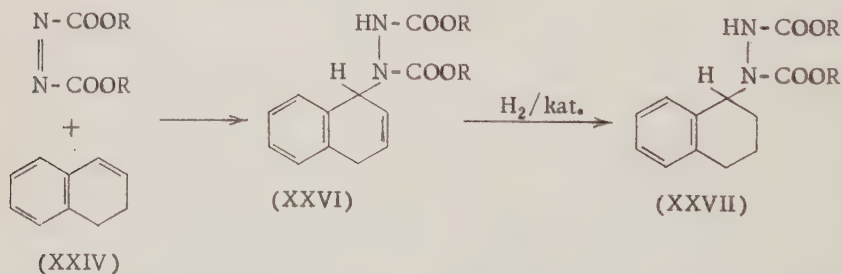
Von den beiden Isomeren ist zwar die 1,4-Dihydro-Verbindung die thermodynamisch instabilere; sie geht unter Einwirkung von Basen²⁷⁾ oder starken Säuren²⁸⁾ in das 1,2-Dialin über, in dem die olefinische Doppelbindung in Konjugation zum aromatischen Kern steht. Eine solche Isomerisierung erfolgt aber während der Spaltung des Quecksilberacetat-Adduktes nicht. Das IR-Absorptionsspektrum des 1,2-Dihydronaphthalins weist nämlich eine sehr kräftige Doppelbande bei 688 bzw. 678 cm^{-1} auf, die im Spektrum des hier dargestellten 1,4-Dialins fehlt (s. Anhang).

1. Die thermische Addition. Konstitution der Additionsprodukte.

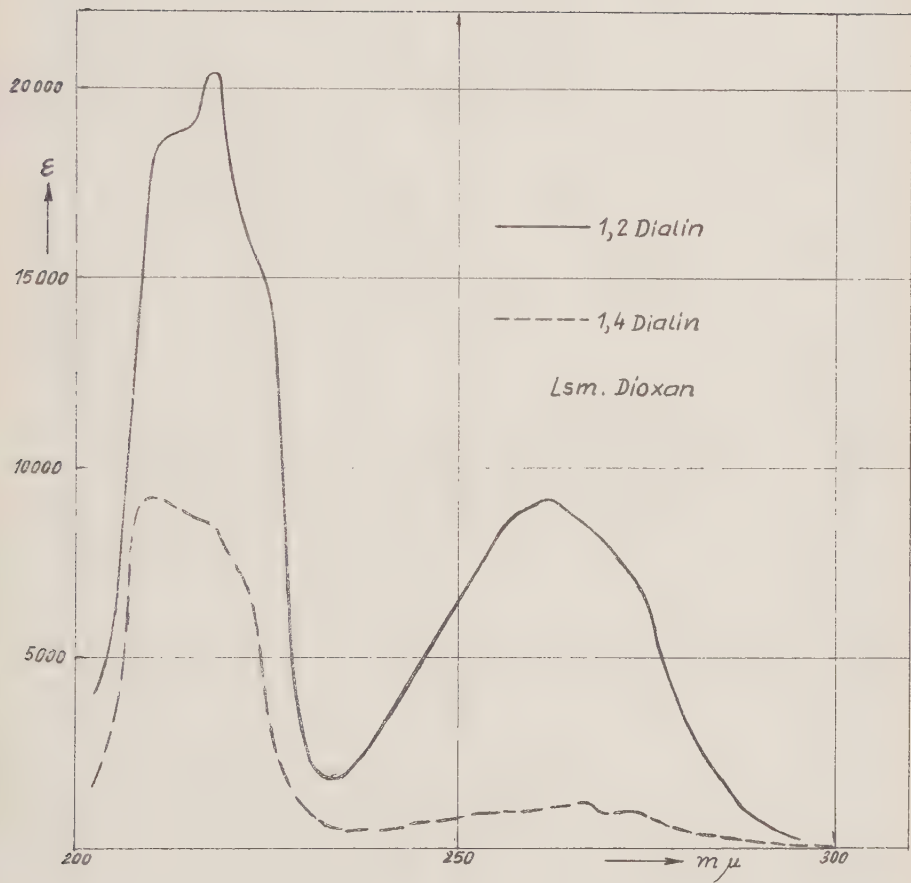
Die Umsetzung mit dem Azodicarbonester verläuft beim 1,4-Dihydronaphthalin — soweit sich dies aus den Ausbeuten von vorzeitig abgebrochenen Versuchen schliessen lässt — etwas langsamer als bei den unter C beschriebenen Diarylpropenen, und noch etwas langsamer reagiert das 1,2-Dihydronaphthalin. Ein Ansatz in Lösung von Cyclohexan mit einem 50proz. Überschuss von 1,4-Dialin ergab nach vierstündigem Kochen unter Rückfluss das Additionsprodukt in einer Ausbeute von 73.5%, bezogen auf Azoester. Das überschüssige Olefin konnte zusammen mit einer kleinen Menge Naphthalin, die offenbar durch Dehydrierung durch den Azoester entstanden war, zurückgewonnen werden. Ein gleicher Versuch mit 1,2-Dialin enthielt nach Abbruch der Reaktion noch überschüssigen Azoester und lieferte 54% der theoretischen Ausbeute an Additionsprodukt. Auch hier konnte Olefin wiedergewonnen werden. Die rohen Addukte enthielten die reine Verbindung in einer Konzentration von etwa 90-95% (s. unten).

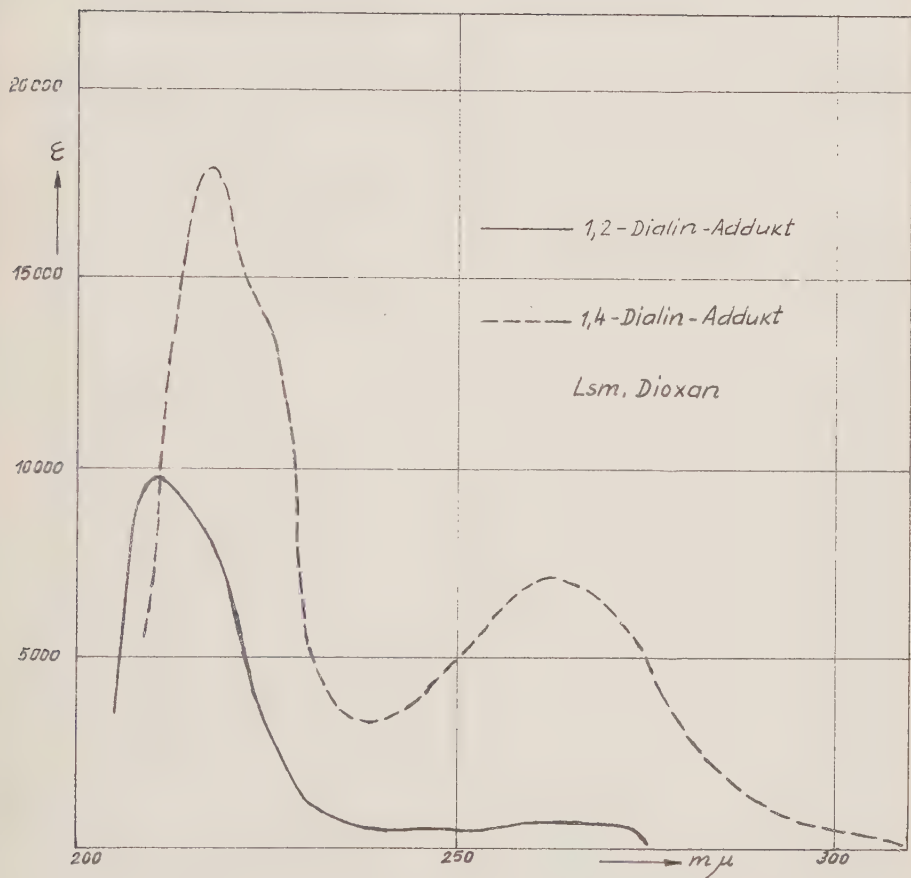
Die Additionsprodukte beider Dialine sind zähe Öle, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Sie nehmen bei der katalytischen Hydrierung bei Raumtemperatur 1 Moläquivalent Wasserstoff auf; ihre Lösung in Eisessig reduziert Kaliumpermanganat und addiert Brom. Bei der Reaktion mit Kaliumpermanganat liessen sich jedoch keine definierten Oxydationsprodukte fassen, so dass eine Aufklärung der Konstitution auf diesem Wege nicht möglich war. Eine klare Aussage ermöglichten die UV-Absorptionsspektren der beiden Dihydronaphthaline und der zugehörigen Additionsprodukte. Das Spektrum des 1,2-Dialins zeigt mit seinen gut ausgeprägten Absorptionsmaxima bei 217.5 μ ($\epsilon = 20200$) und 261 μ ($\epsilon = 9080$) eine auffallende Ähnlichkeit mit dem des 1,4-Dialin-Azoester-Adduktes mit seinen Banden bei 217.5 μ ($\epsilon = 18000$) und 262.5 μ ($\epsilon = 7150$). Dagegen sind beide Maxima im Spektrum des 1,4-Dialins viel weniger intensiv und etwas verschoben, nämlich bei 210 μ ($\epsilon = 9120$) und 266 μ ($\epsilon = 1088$), diesmal in Analogie zum Spektrum des 1,2-Dialin-Azoester-Adduktes, dessen Banden bei 209 μ ($\epsilon = 9700$) und 264.5 μ ($\epsilon = 654$) liegen. Bei der Addition des Azoesters geht also das π -Bindungssystem des 1,2-Dialins in das des 1,4-Dialins über und umgekehrt (s. nebenstehende Spektren).

Darüberhinaus war das Hydrierungsprodukt des 1,2-Dialin-Adduktes mit dem zuerst von R. Stollé und W. Reichert¹⁾ beschriebenen Additionsprodukt von Tetralin an Azodicarbonester identisch. Diesem kommt wohl die Konstitution eines 1(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalins (XXVII) zu, da es nach den Versuchen von L. Horner u. W. Naumann²⁾ beim Erhitzen auf 220° in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid unter Abspaltung von Hydrazindicarbonester in 1,2-Dihydronaphthalin übergeht; auch ist seine Bildung hinsichtlich des Reaktionsmechanismus analog zu der anderer Seitenketten-Addukte des Azoesters²⁾. Das Additionsprodukt des 1,2-Dialins musste daher das 1(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,4-dihydronaphthalin (XXVI) sein.

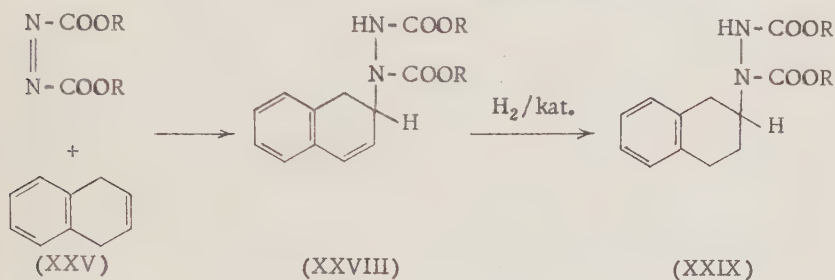


Wie die UV-Spektren gezeigt hatten, musste der Angriff des Azoesters auch beim 1,4-Dialin an einem der olefinischen Kohlenstoff-Atome erfolgt sein. Ausserdem liess sich das dabei gebildete Additionsprodukt durch katalytische Hydrierung in





eine ebenfalls kristalline Verbindung überführen, die auf Grund der Analyse die gleiche Zusammensetzung besass wie das Tetralin-Derivat von Stollé, die sich aber in ihren physikalischen Daten von diesem unterschied. Bei dem Additionsprodukt des 1,4-Dialins muss es sich also um das 2(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,2-dihydronaphthalin (XXVIII) und bei dessen Hydrierungsprodukt um das 2(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (XXIX) handeln.



Schon früher hatten K. Alder und Mitarb.^{11,30)} den Additionsprodukten dieser Olefine die gleiche Konstitution zugeordnet; allerdings steht die Veröffentlichung ihrer experimentellen Ergebnisse noch aus.

Jedoch zeigte die IR-spektrophotometrische Analyse des rohen, zunächst als Öl anfallenden Hydrierungsproduktes XXVII, dass es durch eine kleine Menge der isomeren Verbindung XXIX verunreinigt war. Eine genauere Auswertung der Spektren wurde durch einige kleinere Verschiedenheiten der Absorption möglich. Im Mittel von zwei Versuchen enthielt XXVII 2% des Isomeren Produktes XXIX.

Eine quantitative Auswertung beim Addukt des 1,4-Dihydronaphthalins bzw. seinem Hydrierungsprodukt (XXIX) war nicht möglich, doch lässt dessen Spektrum ebenfalls eine geringe Beimengung von XXVII erkennen, deren Menge aber sicher kleiner als 3% der Gesamtausbeute war.

2. Versuche mit Radikalinitiatoren und -inhibitoren.

Der zuletzt beschriebene Befund, dass die Additionsprodukte nicht frei von ihrem jeweiligen Allyl-Isomeren waren, liess also die Möglichkeit eines radikalischen Mechanismus durchaus offen. Da jedoch die Reaktionsprodukte aus beiden Olefinen auch nicht annähernd die gleiche Zusammensetzung besaßen, sondern nur wenig von dem anderen Isomeren enthielten, muss zumindest bei einer von beiden Reaktionen ein polarer Mechanismus überwiegen.

Es wurde daher wieder versucht, eine etwaige Radikalketten-Reaktion durch Zusatz von Radikalstartern und -inhibitoren zu beeinflussen. Die günstigste Temperatur dafür liegt bei 70°, weil hier die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen

Reaktion noch nicht allzu gross ist und umgekehrt die angewandten Initiatoren bereits mit ausreichender Geschwindigkeit zerfallen. Das Ergebnis dieser Versuche bei der Addition des 1,2-Dihydronaphthalins ist in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Einfluss von Radikalstartern und -inhibitoren auf die Addition von 1,2-Dihydronaphthalin an Azodicarbonester.

Ansatz: 2.00 g 1,2-Dialin (= 15.4 mMol) und 1.79 g Azoester (= 10.3 mMol) in 7 ml Cyclohexan; 90 Min. bei 70°.

Zusatz	Add. - Ausb. (%)	Dest. - Rückst. (g)	Zusammensetzg. d. Hydr.-Prod. (%)		
			1-Verb. (XXVII)	2-Verb. (XXIX)	Hydrazoester u. Verunreinig.
ohne	20	0.04	97	1	2
250 mg Dibenz.- peroxyd	16	0.30	87	5	8
200 mg Azoiso- butyro- nitril	19	0.22	84	5	11
1 ml Acrylnitr.	22	0.05	95	2	3

Wie erwartet, war eine stärkere Auswirkung auf die Gesamtausbeute nicht festzustellen. Aufschlussreicher war die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Der Gehalt von 1 bzw. 2% an 2-Tetralyl-Derivat (XXIX) im hydrierten Additionsprodukt beim Vergleichsansatz und dem Ansatz mit Acrylsäurenitril dürfte vermutlich noch innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung liegen, nicht mehr aber der Wert von 5% bei den Initiatoransätzen, zumal wieder erst die Mutterlaugen von der Kristallisation der Verbindung XXVII analysiert wurden.

Man darf daraus wohl schliessen, dass bei der Addition von 1,2-Dihydronaphthalin an Azodicarbonester zwar der weitaus überwiegende Teil der Umsetzung nach einem polaren Mechanismus erfolgt. Daneben kann aber in geringem Masse auch der Weg einer Radikalkette beschritten werden, deren Ausmass sich durch Zusatz von Radikalstartern etwas erhöhen lässt.

Auch bei der Addition von 1,4-Dihydronaphthalin ergab sich kein Anhaltspunkt für die Annahme, dass hier eine radikalische Reaktion besser zum Zuge käme. Die Bruttoausbeute an Additionsprodukt blieb ebenfalls praktisch unabhängig vom Zusatz an radikalbildenden oder -abfangenden Agenzien (Tabelle 4).

Tabelle 4: Addition von 1,4-Dihydronaphthalin an Azodicarbonester in Gegenwart von Radikalinitiatoren und -inhibitoren.

Ansatz: 1.50 g 1,4-Dialin (= 11.5 mMol) und 1.34 g Azoester (= 7.7 mMol) in 5 ml Cyclohexan; 30 Minuten bei 70°.

Zusatz	Addukt-Ausbeute (%)	
	roh	rein
ohne	35	34
250 mg Dibenzoylperoxyd	38	32
200 mg Azoisobutyronitril	41	33
1 ml Acrylnitril	38	36

Die Reinausbeuten in obiger Tabelle wurden wieder durch IR-spektrophotometrische Analyse der hydrierten Additionsprodukte ermittelt. Eine genauere Auswertung bezüglich der Anwesenheit der isomeren Verbindung XXVII war jedoch bei diesen Spektren wegen des Fehlens einer geeigneten Messbande nicht möglich.

E. Addition von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d₂

1. Der Deuterium-Isotopeneffekt.

Auf einen Oszillator, bei dem zwei Massen längs ihrer Verbindungsachse gegeneinander schwingen, lässt sich das Hooke'sche Gesetz anwenden. Dieses besagt, dass das Quadrat der Frequenz ν direkt proportional ist der Direktionskraft K und umgekehrt proportional der reduzierten Masse M^+ .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M^+}}$$

Diese Anschauung gilt natürlich auch für die Streckschwingung zweier durch eine chemische Bindung zusammengehaltenen Atome. Allerdings fordert die Quantentheorie eine Einschränkung: Der Oszillator kann Schwingungsenergie nur in ungeteilten Quanten aufnehmen und daher nur mit ganz bestimmten Frequenzen schwingen, die der Beziehung für die Schwingungsenergie E_s

$$E_s = \left(\frac{1}{2} + n\right) \cdot h \cdot \nu, \quad \text{wobei } n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

genügen müssen. Der niedrigste Schwingungszustand, in dem bei Raumtemperatur und wenig darüber die allermeisten Moleküle vorliegen, hat daher die Schwingungsenergie

$$E_s = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{M^+}}$$

Wird nun in einem Molekül das eine an der Bindung beteiligte Atom durch ein schwereres Isotop des gleichen Elementes ersetzt, dann nimmt wegen der Zunahme der reduzierten Masse die Energie jedes entsprechenden Schwingungszustandes, auch die des Grundzustandes, ab. Besonders stark ist dieser Effekt natürlich bei dem Isotopenpaar Wasserstoff und Deuterium. Bei genügend schweren Molekülen verhalten sich hier die reduzierten Massen wie 1:2. Da in den Schwingungsspektren die Linien der schweren Verbindung gegenüber denen der leichten recht genau proportional verschoben erscheinen, darf man für beide Bindungen die gleichen Werte für K voraussetzen. Deshalb unterscheiden sich hier die Energien entsprechender Zustände um den Faktor $\sqrt{2} = 1,4$. . . Das entspricht je nach der Grösse von K, d.h. je nach der Art des zweiten Bindungspartners, einer Differenz der Nullpunktsenergien in Höhe von 1.0 - 1.5 kcal/Mol. Um diesen Betrag wird also die Dissoziationsenergie einer Bindung, an der ein Wasserstoff-Atom beteiligt ist, geringer sein als die einer analogen Bindung mit einem Deuterium-Atom.

Etwas anders müssen Reaktionen betrachtet werden, bei denen in der fraglichen Stellung im gleichen Molekül H- und D-Atome für die Reaktion zur Verfügung stehen, wo also eine intramolekulare Konkurrenz beider Wasserstoff-Isotopen vorliegt. Hier ist der Ausgangszustand für beide Reaktionen — die Ablösung eines H- oder eines D-Atoms — energetisch der gleiche, dagegen unterscheiden sich diesmal die beiden nach der Abtrennung des Wasserstoffs zurückbleibenden Molekülbruchstücke des aktivierten Zustandes in ihrem Energieniveau. Es ist leicht einzusehen, dass für die Grösse und die Abhängigkeit von der Temperatur und dem Bindungspartner bei diesem — im Gegensatz zu dem eingangs erwähnten "intermolekularen" — als "intramolekularer Isotopeneffekt" bezeichneten Effekt die gleichen Gesetzmässigkeiten gelten wie oben.

Wird nun in der RG-bestimmenden Stufe der Reaktion einer Wasserstoff-Verbindung ein Wasserstoff-Atom vom übrigen Molekül vollständig abgetrennt, dann muss die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bei Ersatz des fraglichen Wasserstoffs durch Deuterium abnehmen. Denn die Dissoziationsenergie geht in die Aktivierungsenthalpie und diese nach der Theorie der absoluten Geschwindigkeitskonstanten ihrerseits in die RG-Konstante der Reaktion ein. Die erwähnte Theorie erlaubt zudem die Berechnung der RG-Konstanten der beiden Isotopen Verbindungen, deren Quotient als kinetischer Isotopeneffekt definiert wurde. Seine Grösse ist natürlich von der Art des zweiten Bindungspartners und ausserdem von der Reaktionstemperatur abhängig. So ergibt die Berechnung für eine Reaktion unter Trennung einer C-H-Bindung für den Isotopeneffekt Werte zwischen 8,3 bei 0°C und 2.1 bei 500°C. Bei noch höheren Temperaturen nähert er sich weiter dem theoretischen Grenzwert $\sqrt{2}$.

Doch ist zur Bildung des Übergangszustandes bei fast allen Reaktionen keine völlige Aufspaltung der Bindung des Wasserstoffs notwendig, da für diesen immer ein Acceptor vorhanden ist, der noch während der Lösung der alten Bindung seinerseits eine Bindungsbeziehung aufnimmt. Besonders bei exothermen Reaktionen, bei denen sich der Aktivierungszustand vom Ausgangszustand weniger unterscheidet als vom Endzustand, ist im Übergangszustand die Direktionskraft und damit auch die Energiedifferenz zwischen der Wasserstoff- und der Deuterium-Verbindung zwar kleiner als vor Beginn der Reaktion, aber immer noch erheblich von Null verschieden. Daher wird eine solche Reaktion einen geringeren Isotopeneffekt aufweisen, als ihn der maximale Wert angibt.

2. Deuterium-Isotopeneffekt bei der Addition von 1,4-Dihydronaphthalin an Azodicarbonester.

Da die Reaktion mit dem Azoester bei den bisher besprochenen Modellsubstanzen überwiegend nach einem polaren Mechanismus abläuft, entstand die Frage, ob auch das Wasserstoff-Atom in der Allyl-Stellung, das bei der Addition auf den Stickstoff des Azoesters überwechselt, bereits am RG-bestimmenden Schritt der Reaktion teilnimmt. Dann sollte auch diese Reaktion einen H, D-Isotopeneffekt zeigen.

Von den untersuchten Olefinen erschien für die selektive Einführung von Deuterium das 1,4-Dihydronaphthalin am geeignetsten. Wird nämlich Naphthalin in absolutem Äther mit Alkalimetallen umgesetzt, dann addiert es schon bei Raumtemperatur in den Positionen 1 und 4 zwei Atome des Metalls³¹⁾. Diese Additionsverbindung wird bei der Einwirkung protonaktiver Agenzien unter Bildung von 1,4-Dihydronaphthalin zersetzt. Wegen der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und der geringeren Neigung der metallorganischen Verbindung zur Ätherspaltung ist dabei dem Lithium vor anderen Alkalimetallen der Vorzug zu geben.

Bei dem beschriebenen Versuch wurde die Organometallverbindung mit Deuteroessigsäure gespalten; so gelang die Einführung des schweren Wasserstoffs in die gewünschten Positionen; eine nachträgliche Isomerisierung des 1,4-Dialins unter der Einwirkung des Lithiumhydroxyds wurde durch dessen sofortige Neutralisation ebenfalls vermieden. Auch kommt man auf diese Weise im Vergleich zur Zersetzung mit Wasser mit der halben Menge an schwerem Wasser aus. Die Reinigung des 1,4-Dialins wurde wieder über die Quecksilberacetat-Verbindung vorgenommen. Der Deuteriumgehalt des reinen Olefins wurde nach der Tropfenfallmethode im Verbrennungswasser bestimmt und betrug im Mittel von zwei Versuchen 66,5% der für die 1- und die 4-Stellung berechneten Menge; von jedem der vier allylständigen Wasserstoff-Atome sind demnach 0.333 D- und 0.667 H-Atome. Es wurde in siedendem, absolut wasserfreiem Cyclohexan mit Azoester umgesetzt. Das Additionsprodukt wurde unter Bedingungen, die in einem Vergleichsversuch mit reinem

kristallinen 2-Tetralyl-Derivat (XXIX) und schwerem Wasser zum Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium am Stickstoff geführt hatten (10stündiges Erhitzen auf 65-70° in einer Lösung aus 70% Dioxan und 30% schwerem Wasser), am Stickstoff entdeutert und erneut der Deuteriumbestimmung unterworfen. Danach waren von jedem der drei in 1- und 4-Stellung verbliebenen Wasserstoff-Atome im Mittel 0.373 D- und 0.627 H-Atome. An dem vierten Wasserstoff-Atom, das bei der Reaktion auf den Stickstoff übertragen worden war, waren demnach D mit 0.213 und H mit 0.787 beteiligt. Da der Isotopeneffekt hier ein intramolekularer ist, kann bei seiner Berechnung der Übergang von den Differentialen zu den Differenzen als erlaubt gelten:

$$\frac{dH}{dD} = \frac{\Delta H}{\Delta D} = \frac{0.787}{0.213} = \frac{k_H \cdot 1.333}{k_D \cdot 0.666}$$

Für den Isotopeneffekt ergibt sich daraus:

$$\frac{k_H}{k_D} \approx 1.9.$$

Zum Vergleich seien hier einige in der Literatur beschriebene Isotopeneffekte erwähnt. Obwohl bei den aufgeführten Reaktionen, mit Ausnahme der ersten, der Wasserstoff immer atomar abgelöst wird, erscheint die Gegenüberstellung nicht unberechtigt, da die Art der Bindungstrennung, ob Homolyse oder Heterolyse, ohne Einfluss auf den Isotopeneffekt bleibt ³²⁾. Bei der Enolisierung von Nitroäthan-1-d₁ mit Hydroxyl-Ionen in schwerem Wasser bei 5° fanden S.H. Maron und V.K. La Mer ³³⁾ einen Wert von 5.5. Die Chlorierung von Methyl-d₁-benzol bei 80° zeigt nach W.H. Urry ³⁴⁾ einen Isotopeneffekt von 2.2, nach H.C. Brown und G.A. Russell ³⁵⁾ von 2.0. K.B. Wiberg und L.H. Slaugh ³²⁾ massen bei der Bromierung des gleichen Kohlenwasserstoffs bei 77° einen Wert von 4.6 und bei der Umsetzung desselben mit dem Succinimidyl-Radikal bei 77° einen Effekt von 4.9. Auch bei der Reaktion von Methyl-d₂-benzol mit den gleichen Radikalen bei 77° ergab sich nach ³²⁾ eine ähnliche Abstufung der Messwerte; mit Cl· 1.5, mit Br· 4.9, mit Succinimidyl 5.0. Auch für intramolekulare Isotopeneffekte sind demnach viel höhere Werte als bei der hier untersuchten Reaktion durchaus möglich.

F. Addition von Cyclohexen und Cyclopenten

Der Beobachtung einer überwiegend polaren Addition von 1,2- bzw. 1,4-Dihydronaphthalin an Azoester standen die Versuchsergebnisse von R. Huisgen und F. Jakob³⁾ entgegen, nach denen die Reaktion des Azoesters mit Cyclohexen durch Startradikale initiiert werden kann und in geringem Umfange auch durch Radikalinhibitoren beeinträchtigt wird. In der genannten Arbeit waren nur die Ausbeuten an rohem Additionsprodukt bestimmt worden. Die Addukte hätten also möglicherweise durch Reaktionsprodukte vom Zerfall der Radikalstarter verunreinigt sein können. Um jede Fehldeutung auszuschließen, wurden daher die dort beschriebenen Versuche unter den gleichen Reaktionsbedingungen nachgearbeitet. Das eingesetzte Cyclohexen wurde vorher sorgfältig von Peroxyden befreit und unter Stickstoff destilliert. Die IR-Spektrophotometrie erlaubte auch hier wieder eine einfache Bestimmung des Gehalts an reinem 3(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-cyclohexen in den rohen Additionsprodukten, wobei die Extinktion der beiden Carbonylbanden bei 1718 bzw. 1761 cm^{-1} ausgewertet wurde.

Tabelle 5: Addition von Cyclohexen an Azodicarbonester in Gegenwart von Radikalstartern und -inhibitoren.

Ansatz: 2.00 g Cyclohexen (= 24.4 mMol) und 1.00 g Azoester (= 5.75 mMol), ohne Lösungsmittel unter Rückfluss gekocht.

Reakt.-zeit	Zusatz	Addukt - Ausbeute (%)		
		roh	rein	Lit.(l.c.)
2 Std.	ohne	14	13	14
2 "	150 mg Azoisobutyronitril	79	75	84
2 "	100 mg Dibenzoylperoxyd	73	61	80
6 "	ohne	29	29	43
6 "	ohne, unter Stickstoff	32	32	
6 "	150 mg p-Benzochinon	18	16	22
6 "	0.6 ml Acrylnitril	17	15	18

Wenn auch die Ausbeuten (Tab. 5), vor allem bei den Initiatoransätzen, etwas niedriger gefunden wurden, konnten doch die Ergebnisse der genannten Autoren im Prinzip bestätigt werden. In Gegenwart der Initiatoren stieg der Umsatz gegenüber der thermischen Reaktion auf das 5- bis 6fache. Inhibitoren senkten den Umsatz auf etwa die Hälfte.

Bedeutend rascher als Cyclohexen wird Cyclopenten von Azoester addiert. Während dort beim 6-Stunden-Ansatz nur 29% der theoretischen Ausbeute an

Additionsprodukt anfielen, ergaben sich hier unter gleichen Reaktionsbedingungen immerhin 74%.

Das Additionsprodukt an Azoester konnte zwar nicht kristallin erhalten werden, doch liess es sich durch wiederholte Destillation analysenrein erhalten, sodass es als Testsubstanz für die IR-spektrophotometrische Analyse der bei den übrigen Versuchen anfallenden Addukte verwandt werden konnte.

Bei den Versuchen wurden, um eine Vergleichsmöglichkeit mit der Geschwindigkeit der Reaktion beim Cyclohexen zu haben, etwa die gleichen Konzentrationen wie dort eingehalten und auch dieselbe Reaktionstemperatur gewählt; aus diesem Grunde wurde das Reaktionsgemisch, unter Stickstoff-Atmosphäre eingeschmolzen, auf 84° erhitzt, was der Temperatur des siedenden Reaktionsgutes bei den Cyclohexen-Ansätzen entspricht. Zur IR-Analyse wurden auch hier die Carbonylbanden der Estergruppen bei 1718 bzw. 1758 cm⁻¹ herangezogen.

Tabelle 6: Einfluss von Radikalinitiatoren und -inhibitoren auf die Addition von Cyclopenten an Azodicarbonester.

Ansatz: 2.00 g Cyclopenten (= 29.4 mMol) und 1.00 g Azoester (= 5.75 mMol) bei 84°.

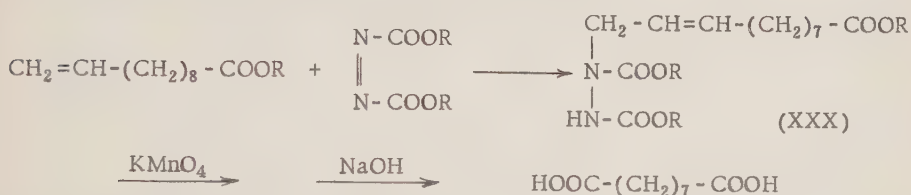
Reakt. - Zeit	Zusatz	Addukt-Ausbeute (%)	
		roh	rein
2 Std.	ohne	37	37
6 "	ohne	74	74
40 Min.	ohne	8.7	8.4
40 "	100 mg Dibenzoylperoxyd	49	44
40 "	150 mg Azoisobutyronitril	80	80
150 "	ohne	42	42
150 "	150 mg p-Benzochinon	37	35
150 "	0.6 ml Acrylsäurenitril	37	37

Noch mehr als bei der Addition von Cyclohexen fällt hier die starke Zunahme der Bruttogeschwindigkeit in Gegenwart von Radikalgeneratoren auf: die Ausbeute stieg auf das 5- bis 10fache derjenigen des Normalansatzes. Dagegen wurde die Reaktion durch die Inhibitoren nur wenig gehemmt.

G. Addition von Undecylensäure-äthylester und Cyclohexen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester

Ausser den bisher genannten wurde noch eine Reihe weiterer Olefine mit Azo-ester umgesetzt, unter ihnen Undecylenester und Tetrahydro-terephthalester.

Azoester lieferte bei 50stündigem Kochen mit der dreifachen Molmenge Undecylenester in Cyclohexan das ölige Monoaddukt mit einer Ausbeute von 67% d.Th. Letzteres ergab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei Raumtemperatur und anschliessendem Verseifen 21% d.Th. an Azelainsäure. Die Reaktion hatte also wenigstens zum Teil unter Verschiebung der olefinischen Doppelbindung des Undecylenesters stattgefunden (XXX).

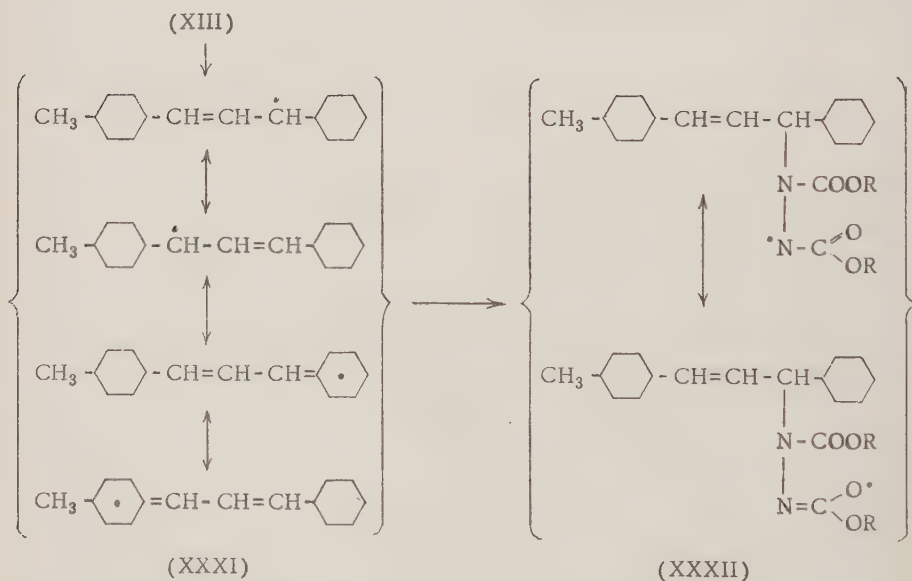


Mit Rücksicht auf die nur geringe Menge an Azelainsäure kann jedoch über die genauere Zusammensetzung des Additionsproduktes und damit auch über den Mechanismus der Reaktion nichts ausgesagt werden.

Aus Tetrahydro-terephthalester und Azoester bildete sich ein kristallines Monoaddukt, das aber noch nicht weiter untersucht wurde und dessen Konstitution unbekannt ist.

II. Diskussion der Versuchsergebnisse

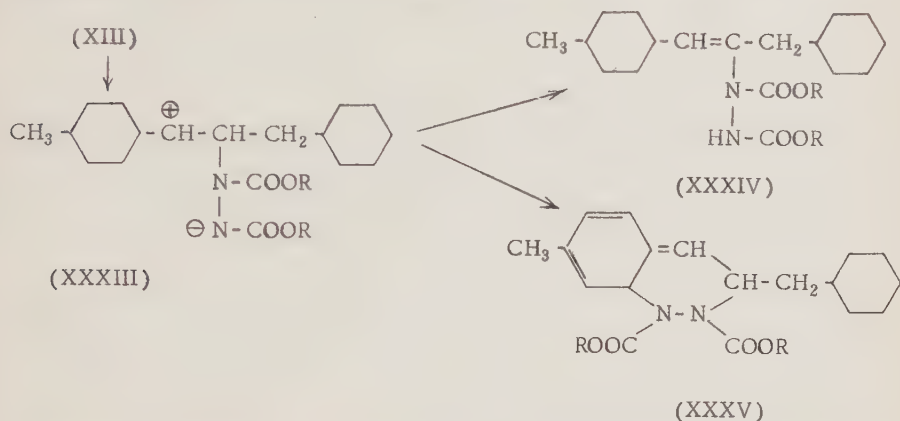
Für die Addition der 1,3-Diarylpropene an den Azoester kann auf Grund der negativen Initiator- und Inhibitorversuche ein Radikalkettenmechanismus ausgeschlossen werden. Die beim Zerfall der eingesetzten Radikalstarter entstehenden Radikale sind sicher energiereich genug, um aus einem Olefin-Molekül (XIII) durch Abtrennung eines Wasserstoff-Atoms ein Radikal der Formel (XXXI) zu erzeugen. Ein Hinweis darauf ist, dass bei den Initiatorversuchen in stärkerem Masse Polymerisation einsetzte. Dass es trotzdem nicht zu einer Radikalkettenreaktion im Sinne der Addition an den Azoester kam, mag daran liegen, dass die beiden hypothetischen Kettenträger in ihrem Energieinhalt voneinander zu sehr verschiedenen sind. Das Radikal (XXXI) ist ja durch die Mesomerie mit den beiden Phenyl-Resten stark resonanzstabilisiert. Diese Mesomeriemöglichkeiten büsst es jedoch bei der Anlagerung an den Azodicarbonester ein (XXXII).



Die Kettenlänge wird daher so gering sein, dass sich dieser radikalische Anteil an der Gesamtreaktion auf den Bruttoumsatz kaum noch auswirken kann.

Was nun die Reaktion mit einem polaren Mechanismus betrifft, so sollte man zunächst einen elektrophilen Angriff des Azodicarbonesters an jedem der olefini-

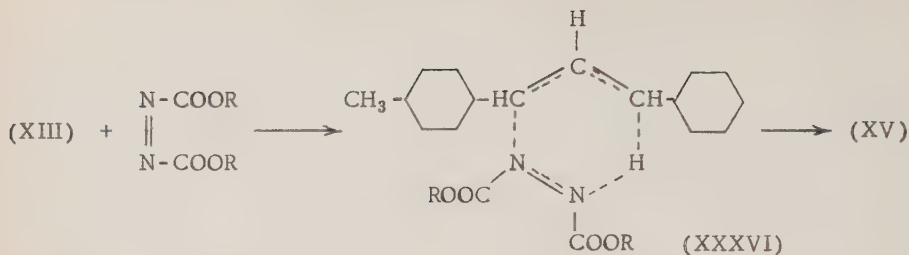
schen Kohlenstoff-Atome für möglich halten. Dabei erscheint bei Olefinen von der Art der Diarylpropene eine primäre Addition an das C-Atom 2 sogar wahrscheinlicher, da auf diese Weise das energetisch bevorzugte Benzyl-Carbonium-Ion (XXXIII) gebildet würde, das sich unter Wanderung eines Protons zum Additionsprodukt (XXXIV) stabilisieren könnte.



Eine solche Reaktion ist jedoch bisher nur am α -Methoxystyrol und an anderen Vinyläthern beobachtet worden (s. S. 4).

Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit hätte das Zwitter-Ion (XXXIII) noch in einer Ringschlussreaktion unter Bildung eines Dien-Adduktes (XXXV); es sei jedoch hier dahingestellt, ob die in einzelnen Fällen postulierten analog gebauten Zwischenprodukte, z.B. (IV) (S. 3), nicht vielmehr aus einem Mehrzentrenprozess direkt hervorgehen.

Bei der Addition der 1,3-Diarylpropene konnte dagegen immer nur ein Angriff am Kohlenstoff-Atom 1 der Allyl-Gruppierung beobachtet werden, d.h. die Reaktion war mit einer zwangsläufigen Verschiebung der CC-Doppelbindung verbunden. Hier lässt sich nun ein Mechanismus diskutieren, den bereits früher R.T. Arnold und J.F. Dowdall³⁶⁾ in analoger Form für die Addition von Olefinen an andere elektrophile Agenzien mit π -Bindungssystemen, wie Maleinsäure-anhydrid und Schwefeltrioxyd, vorgeschlagen hatten. Dabei läuft die Reaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Ringgliedern ab (XXXVI):



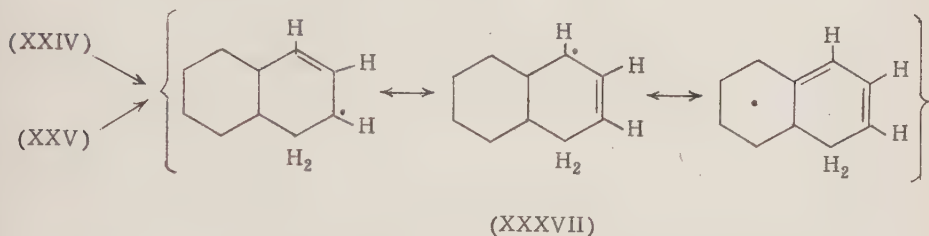
Die Bildung dieses Übergangszustandes dürfte bezüglich der Aktivierungsentropie zwar etwas weniger begünstigt sein als die Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe (XXXIII). Sie hätte aber den Vorzug, dass sie nur mit geringer Ladungstrennung verbunden wäre, wodurch die Aktivierungsenthalpie vermindert würde.

Diese Deutung erklärt auch die fehlende Säurekatalyse und die nur geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Beim cyclischen Chemismus tritt der Azoester gleichzeitig als elektrophiles und nucleophiles Agens auf. Die Protonaddition steigert zwar den elektrophilen, schwächt aber den nucleophilen Charakter des Azoesters.

Die Polarität des Lösungsmittels müsste sich auf die Bildung des Zwitter-Ions (XXXIII) viel stärker auswirken, als bei den kinetischen Messungen hier beobachtet wurde. Auch das legt den obigen Mehrzentrenprozess nahe, bei dem die Addition des Azoesters an das olefinische Kohlenstoff-Atom und die Übertragung des Protons vom Allyl-Kohlenstoff auf den Stickstoff im Idealfalle gleichzeitig erfolgen. Es werden dabei lediglich drei Elektronenpaare längs der sechs Bindungsachsen des Übergangszustandes verschoben, so dass jeweils nur geringe Teilladungen auf den einzelnen am Ring beteiligten Atomen auftreten werden. Der Übergangszustand wird daher nur wenig stärker solvatisiert sein als der Ausgangszustand, weswegen der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit klein bleibt.

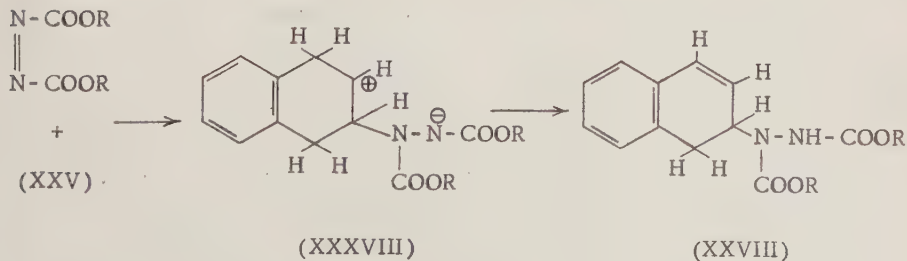
Genau genommen, darf man diesen cyclischen Mechanismus gar nicht mehr als polaren Prozess bezeichnen. Es ist für die Bildung ein und desselben Reaktionsproduktes belanglos, in welcher Richtung die Elektronenverschiebung angenommen wird. Selbst eine Homolyse der einzelnen Elektronenpaare und eine Bewegung jeweils eines Elektrons im Uhrzeigersinn und des anderen im Gegensinn würde zu dem gleichen Produkt führen; jedoch wird vermutlich eine solche Spinentkoppelung wegen des zu hohen Energieaufwandes vermieden. Es handelt sich hier um einen Reaktionstyp, der im amerikanischen Schrifttum häufig als "no-mechanism-reaction" bezeichnet wird, da sich eine mechanistische Aussage über den Ablauf der Reaktion prinzipiell verbietet.

Es bleibt noch die Frage offen, welche Anforderungen ein solcher Mehrzentrenmechanismus an den räumlichen Bau vor allem der Olefinkomponente stellt. Man darf wohl annehmen, dass der Elektronenübergang umso leichter erfolgen wird, je besser sich die sechs am Ring des Übergangszustandes beteiligten Atome in einer gemeinsamen Ebene einstellen können. Das wird aber in manchen Fällen, z.B. bei cyclischen Olefinen, nur recht unvollkommen möglich sein. Dass die Addition der beiden Dihydronaphthaline an den Azoester fast ausschliesslich nach dem Mehrzentrenmechanismus verläuft, schien überraschend. Doch muss man bedenken, dass das Radikal (XXXVII), das aus beiden Olefinen durch Abtrennung eines allylständigen Wasserstoff-Atoms entsteht, wiederum durch die Mesomerie mit dem Benzolkern stark entwertet wird.



Bemerkenswerter ist dagegen, dass bei der Addition von 1,4-Dihydronaphthalin an Azoester ein Deuterium-Isotopeneffekt von $k_H/k_D = 1.9$ gefunden wurde. Das beweist, dass es im Zuge des RG-bestimmenden Reaktionsschritts zu einer beachtlichen Lösung der C-H-Bindung in der Allylstellung kommt. Gegenüber einem maximalen Wert von ca. 5.1 bei der Reaktionstemperatur erscheint der gefundene Isotopeneffekt vielleicht recht gering. Doch lässt der diskutierte Mehrzentrenprozess keinen sehr grossen Effekt erwarten, da ja die Lösung der C-H-Bindung weitgehend von der Schliessung der N-H-Bindung begleitet ist.

Dass die Reaktion einen Isotopeneffekt zeigt, ist ausserdem ein weiteres Argument gegen eine zweistufige Addition mit einer dipolaren Zwischenstufe (XXXVIII).



Zweifellos ist XXXVIII, in Analogie zu vielen zweistufigen Additionen und Substitutionen, energiereicher als der Ausgangs- und der Endzustand der Reaktion. Der Übergangszustand des stark exothermen zweiten Reaktionsschrittes ist daher geometrisch und bindungsmässig der Zwischenstufe sehr ähnlich, und wegen dieser nur unbedeutenden Bindungslösung im Aktivierungsvorgang der zweiten Stufe ist ein kinetischer Isotopeneffekt nicht zu erwarten. Als Analogie dazu kann etwa die Nitrierung, Bromierung und Sulfonierung des Benzols angeführt werden, bei der L. Melander³⁷⁾ $k_H/k_T = 1.0$ fand, ein Ergebnis, das durch andere Autoren³⁸⁾ an deuterierten Benzol-Derivaten bestätigt werden konnte.

Während bei den Diarylpropenen und den Dihydronaphthalinen die Radikalkettenreaktion wegen der Entwertung der Allyl-Radikale durch die Mesomerie mit dem benachbarten aromatischen Bindungssystem von der polaren Addition überspielt zu werden scheint, gewinnt sie bei den Cycloalkenen, wie dem Cyclohexen oder dem Cyclopenten etwas an Bedeutung. Hier dürften beide Reaktionen etwa mit vergleichbarer Bruttogeschwindigkeit ablaufen. Die Addition des Cyclohexens lässt sich mit Inhibitoren nur bis auf die Hälfte der thermischen Reaktion eindämmen. Man kommt daher zu dem Schluss, dass sich die Reaktion hier aus einer Radikalkette und einer 1:1-Reaktion zusammensetzt, von denen die letztere natürlich auch durch Radikalfänger nicht weiter zurückgedrängt werden kann, und etwa die Hälfte der Gesamtreaktion ausmacht. Beim Cyclopenten scheint der Kettenanteil der thermischen Reaktion mit 15-20% noch geringer zu sein. Von den verschiedenen möglichen Startreaktionen einer Radikalkette kann hier wohl die Initiierung durch Zerfallsprodukte peroxydischer Autoxydationsprodukte ausgeschlossen werden, da die Olefine unter Sauerstoff-Ausschluss aufbewahrt wurden. Auch eine Autoxydation durch den Luftsauerstoff während der Reaktion scheidet aus, da beim Cyclohexen ein Ansatz unter Luftausschluss etwa die gleiche Ausbeute ergab wie ein normaler Versuch und da beim Cyclopenten ohnehin alle Reaktionen unter Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen wurden. Neben einer schon früher diskutierten Redoxreaktion zwischen dem Olefin und Azoester²⁾ bleibt daher als Möglichkeit des nicht initiierten Kettenstarts die thermische Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms aus der Allyl-Stellung.

Auffallend ist noch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Diaryl-propene $\rightarrow$ 1,4-Dialin $\rightarrow$ 1,2-Dialin $\rightarrow$ aliphatische oder cycloaliphatische Olefine. Eine Erklärung dafür kann bis jetzt nur spekulativer Natur sein. Bei dem diskutierten Mehrzentrenprozess, der nur im Idealfall vollkommen elektroneutral ablaufen wird, können im Laufe der Aktivierung vor allem an den Enden des Allylsystems geringe Teilladungen gebildet werden; darauf weist ja auch die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit hin. Durch Wechselwirkung dieser Teilladungen mit benachbarten Arylresten wird dann vielleicht die Aktivierungsenergie etwas gesenkt, also die Reaktion beschleunigt. Eine

Analogie dazu, natürlich nur bezüglich der Substituentenabhängigkeit, nicht aber des Chemismus der Reaktion, ist etwa in der S_N2 -Substitution von Allylhalogeniden zu sehen, in deren Übergangszustand am Substitutionsort definitionsgemäss ebenfalls keine Formalladungen auftreten sollten, deren Geschwindigkeit aber doch durch einen Phenyl-Substituenten in γ -Stellung um etwa eine Zehnerpotenz gesteigert wird.³⁹⁾

Zusammenfassend darf also gesagt werden, dass die Allyl-Addition von Olefinen an den Azodicarbonester sowohl ein einstufiger Mehrzentrenprozess als auch eine Radikalkettenreaktion sein kann. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere des Verhältnisses der beiden Reaktionstypen, von der Konstitution des Olefins kann jedoch noch nicht als aufgeklärt gelten.

Experimenteller Teil

A. Addition von 1,3-Diaryl-propenen

1. Darstellung der Ausgangsstoffe

Die Diaryl-propene (XIII) und (XIV)

Bei ihrer Darstellung wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von C.S. Rondestvedt¹⁶⁾ verfahren. Nur für die erste Reaktionsstufe, die Kondensation von Benzaldehyd mit p-Methyl-acetophenon bzw. von p-Tolualdehyd mit Acetophenon, wurde statt der dort empfohlenen Methode von E.P. Kohler und H.M. Chadwell⁴⁰⁾ die von St.v. Kostanecki und G. Rossbach⁴¹⁾ angewandt, die ohne apparativen Aufwand dieselben Ausbeuten liefert. Dabei wurde eine an Benzaldehyd und p-Methyl-acetophenon (bzw. p-Tolualdehyd und Acetophenon) jeweils 1 molare Lösung in Äthanol mit einem Zehntel ihres Volumens an wässriger 2,5-normaler Natronlauge versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht in den Eisschrank gestellt. Das Kondensationsprodukt, das sich schon nach kurzer Zeit in Form langer hellgelber, verfilzter Nadeln abzuscheiden begann, wurde am nächsten Tage abfiltriert, mit verdünntem Äthanol gewaschen und war nach dem Trocknen bereits für die Umsetzung mit Lithiumalanat rein genug.

Die substituierten Benzal-acetophenone wurden durch etwa einstündiges Kochen mit der atherischen Lösung von 0.6 Mol Lithiumalanat je 1 Mol des Ketons in die zugehörigen Carbinole übergeführt, wobei gleichzeitig auch die konjugierte CC-Doppelbindung hydriert wurde. Das überschüssige Hydrid wurde mit Wasser zersetzt und das ausgefallene Aluminiumhydroxyd mit 4normaler Schwefelsäure gelöst. Die Carbinole wurden nach dem Ausäthern und dem Waschen der Ätherlösung mit Wasser durch Destillation bei 0.5-1 Torr gereinigt. Sie fielen als farblose oder schwach gelbliche ölige Flüssigkeiten an, die beim Erkalten kristallisierten. Durch Umsetzung mit p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin⁴²⁾ wurden ihre p-Nitrobenzoate erhalten.

Die Olefine (XIII) und (XIV) wurden aus den Carbinolen durch Wasserabspaltung mit 5 Gewichtsprozent Kaliumhydrogensulfat bei 170-200° gewonnen. Ihre Reinigung erfolgte durch Überführung in ihre Dibromide und anschließende Halo-genabspaltung analog einer von C.K. Ingold und C.W. Shoppee²²⁾ gegebenen Vorschrift. Die Addition des Broms wurde in Lösung von trockenem, methanolfreiem Chloroform unter Kühlung vorgenommen und die Bromaddukte, in reiner Form vollkommen farblose Kristallnadelchen, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. Die Bromabspaltung wurde allerdings nur mit der fünffachen Molmenge Zinkstaub in absolutem Äthanol durchgeführt und nicht, wie empfoh-

len, mit Zinkstaub unter Zusatz von "molekularem" Silber. Die Reaktion verlief aber auch unter diesen Bedingungen glatt und war nach zweistündigem Rückfluss-kochen beendet. Nach Abziehen eines Grossteils des Äthanol wurde mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 50proz. Schwefelsäure (um das Zink möglichst voll- ständig in Lösung zu bringen) einige Male ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde bis zur neutralen Reaktion und bis sich keine basischen Zinksalze mehr abschieden, mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther abgezogen, das Olefin im Vakuum destilliert und nochmals fraktioniert. Die Diarylpropene waren farblose dünnflüssige Öle; sie enthielten, wie die quali- tative Elementaranalyse zeigte, kein Halogen mehr und konnten durch abermalige Bromaddition in dieselben Dibromide übergeführt werden.

Die optimalen Ausbeuten und die physikalischen Daten der einzelnen Zwischen- und Endprodukte sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Vergleichswerte sind der Arbeit von C.S. Rondestvedt¹⁶⁾ entnommen.

Tabelle 7: Zur Darstellung der Diaryl-propene (XIII) und (XIV)

Die Benzalacetophenone $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$

X	Y	Ausbeute	Schmp. (beob.)	Schmp. (Lit.)
CH ₃	H	83%	73-75°	75°
H	CH ₃	84%	94-97°	96,5°

Die Carbinole $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$

X	Y	Ausb.	Schmp.		Sdp.	p-NO ₂ -benzoat, Schmp.	
			(beob.)	(Lit.)		(beob.)	(Lit.)
CH ₃	H	81%	29,5-31°	30,5°	153,5-54°/0,5 Torr	93-94,5°	93,9-94,2°
H	CH ₃	70%	53-56°	---	139,5-41°/0,8 Torr	66-68°	---

Die Olefine $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$

X	Y	Ausb.	Sdp.		n _D ²⁵ (beob.)	n _D ²⁶ (Lit.)
			(beob.)	(Lit.)		
CH ₃	H	84%	170-72°/11 Torr	175,5-77,5°/10 Torr	1,5939	1,5573
H	CH ₃	85%	170-72°/11 Torr	---	1,5909	---

Reinigung der Olefine

X	Y	Dibromid		Bromabspaltg. Ausbeute	n ²⁵ Reinolefin
		Ausb.	Schmp.		
CH ₃	H	46%	90.5-91.5°	68%	1.5929
H	CH ₃	58%	101.5-102.0°	79%	1.5912

Der Azodicarbonsäure-diäthylester

Der Azodicarbonester wurde nach N. Rabjohn⁴³⁾ durch Dehydrierung des aus Hydrazinhydrat und Chlorameisensäure-äthylester gewonnenen Hydrazindicarbon-säure-diäthylesters mit Chlor hergestellt.

Die Lösungsmittel

Das Cyclohexan wurde zur Entfernung von Olefinen mehrere Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, anschliessend mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Die übrigen, für die kinetischen Messungen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Methoden gereinigt, die A. Weissberger²³⁾ angibt.

2. Azodicarbonester und XIII bzw. XIV

1-p-Tolyl-3-phenyl-1 (N, N' -dicarbäthoxy -hydrazino) -propen-2 (XV).

1.00 g XIII (4.8 mMol) und 0.84 g Azodicarbonester wurden in 5 ml Cyclohexan 9 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die nur mehr hellgelbe Lösung wurde zur Entfernung noch vorhandenen Azoesters mehrere Male mit Natriumsulfit-Lösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

105-140° (Bad)	/0.003 Torr	0.23 g
160-200°	" / 0.003 Torr	0.97 g
Rückstand		0.17 g

Die erste Fraktion, ein hellgelbes dünnflüssiges Öl, wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwand. Die nach Abziehen des Lösungsmittels ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Sie zeigten einen Schmp. von 84-87° und erniedrigten den Mischschmelzpunkt mit dem reinen Dibromid vom Schmp. 90.5-91.5° nicht. Diese Fraktion war also nicht umgesetztes Olefin (XIII) und wurde bei späteren Versuchen verworfen.

Das zwischen 160 und 200° übergehende Destillat, ein sehr zähes gelbes Öl, das beim Erkalten glasig erstarrte, kristallisierte beim Anreiben mit etwas Benzol teilweise durch. (Das hier eingesetzte Olefin war noch nicht über sein Dibromid gereinigt worden. Das aus gereinigtem Olefin gewonnene Addukt bei späteren Ansätzen kristallisierte beim Anreiben mit Lösungsmittel vollständig durch.) Nach Abpressen und Umkristallisieren aus Methanol zeigten die kleinen farblosen Nadelchen einen konstant bleibenden Schmp. von 89.5-90.5°.

(8) 3.327 mg Substanz: 2.021 mg H₂O, 8.458 mg CO₂
 3.531 mg Substanz: 0.235 ml N₂ bei 19° und 723 Torr
 C₂₂H₂₆N₂O₄ (382.4) Ber. C 69.08 H 6.85 N 7.33
 Gef. 69.38 6.80 7.40

Das Additionsprodukt war sehr gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in unpolaren wie Benzol, Cyclohexan und Petroläther, und unlöslich in Wasser. Es entfärbte in Chloroform oder Eisessig, Bromlösung und reduzierte Kaliumpermanganat in Eisessig unter Ausscheidung von Braunstein; diese Reaktionen verliefen hier aber langsamer als bei XIII.

Der Destillationsrückstand, ein braunes, in Methanol und Methylenchlorid lösliches Harz, konnte auch bei Temperaturen bis 240° nicht übergetrieben und auch nicht kristallisiert werden.

Bei einem späteren Versuch konnten nach 24stündiger Reaktionszeit unter sonst gleichen Bedingungen 0.96 g Addukt isoliert werden, die beim Umkristallisieren aus Äthanol 0.61 g (33% d.Th.) reines Additionsprodukt ergaben.

1-p-Tolyl-3-phenyl-1 (N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino)-propan (XVII)

50 mg Platinoxid wurden in 25 ml destilliertem 96proz. Äthanol im Hydriergefäß mit Wasserstoff reduziert und bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschützt. Anschliessend wurden 2.20 g Azoester-Addukt XV (5.75 mMol) in fester Form zugesetzt. Im Laufe von etwa 2 Stunden wurden 179 ml Wasserstoff (24°, 720 Torr) aufgenommen; das entspricht 121% der für 1 Moläquivalent berechneten Menge. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert.

bis 175° (Bad)/0.001 Torr 0.03 g
 175- 190° " /0.001 Torr 1.95 g = 88% d.Th.
 Rückstand 0.08 g

Als Vorlauf ging eine geringe Menge Hydrazindicarbonester, Schmp. 130.5-133°, über.

Die Hauptfraktion, ein farbloses, kaum fließendes Öl, wurde aus Äthanol in Form kleiner farbloser Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen bei 50° im Hochvakuum einen Schmp. von 83.5-84.5° (korr.) zeigten.

(44) 3.960 mg Substanz, 2.610 mg H₂O 9.968 mg CO₂
 5.255 mg Substanz, 0.357 ml N₂ bei 24° und 729 Torr

C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ (384.5)	Ber.	C	68.72	H	7.34	N	7.29
	Gef.		68.69		7.37		7.49

1-p-Tolyl-3-phenyl-propyl-1-p-nitrobenzoat (XXI)

1.00 g des Hydrierungsproduktes XVII (2.61 mMol) wurde in 3 ml Eisessig gelöst und 3 ml Bromwasserstoffsäure (d 1.7) und eine Spur roter Phosphor zugesetzt. Die anfangs homogene Lösung trübte sich schon bei Raumtemperatur unter Abscheidung eines Öles geringerer Dichte. Die Reaktion wurde durch 2 1/2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, wobei sich noch in der Hitze farblose Kristalle ausschieden. Nach dem Abkühlen wurde das oben schwimmende Öl mit einer Pipette vorsichtig abgetrennt, der Rest filtriert, der Rückstand mit wenig Eisessig ausgewaschen und scharf abgesaugt. Er bestand aus 0.18 g farbloser Kristalle vom Zers.-P. 196-200°, vermengt mit etwas rotem Phosphor. Die Umkristallisation aus Methanol ergab farblose Nadeln vom Schmp. 85-89°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat von Hydrazin-monohydrobromid (aus Hydrazinhydrat und Bromwasserstoffsäure in methanolischer Lösung), Schmp. 87-90°, zeigte keine Erniedrigung. Das primär mit einer Ausbeute von 36% anfallende Produkt war demnach Hydrazin-dihydrobromid.

Das Filtrat wurde mehrere Male mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und der Extrakt mit dem vorher abgetrennten Öl vereinigt. Eine kleine Menge roten Phosphors wurde abfiltriert, die Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Das Produkt ging grösstenteils bei 125-140° (Bad)/0.001 Torr als farbloses Öl über: 0.55 g (73% d.Th.).

In der Annahme, dass es sich um das 1-p-Tolyl-3-phenyl-1-brom-propan (XIX) handle, wurde das Öl ohne weitere Reinigung in 25 ml absolutem Äther gelöst und mit der äquimolaren Menge Silber-p-nitrobenzoat (0.53 g = 1.90 mMol, aus dem Natriumsalz der Säure mit Silbernitrat gefällt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen, bei 50-60° i.V. getrocknet und feinst gemahlen) umgesetzt. Schon nach kurzem Rückflusskochen färbte sich der Bodenkörper durch photochemische Zersetzung des entstandenen Silberbromids grauviolett. Nach fünfstündiger Reaktionszeit wurde vom Silberbromid abfiltriert und der Äther abgezogen. Als Rückstand blieben 0.63 g gelber, etwas schmieriger Kristalle; Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Bromid, 88% d.Th. Die Substanz kristallisierte aus Methanol in schwach gelblichen, oft zu Büscheln vereinigten Kristallnadeln, Schmp.

92-93.5°. Die Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit einem Vergleichspräparat (s.S. 34) erlaubte die Identifikation als p-Nitrobenzoat der Formel (XXI)¹⁶⁾.

Ozonisation von 1-p-Tolyl-3-phenyl-1 (N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino) propen-2 (XV)

1.00 g des Adduktes XV (2.62 mMol) wurden ozonisiert und das Ozonid mit Natriumjodid in Eisessig reduktiv gespalten. Ausser Benzaldehyd, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon ausgefällt (0.50 g = 67% d.Th.) und identifiziert wurde, konnte kein weiteres Abbauprodukt gefasst werden.

1-Phenyl-3-p-tolyl-1 (N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino)-propen-2 (XVI)

1.00 g XIV (4.8 mMol) und 0.84 g Azodicarbonester (4.8 mMol) wurden in 5 ml Cyclohexan 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung des Isomeren XV. Die Hochvakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	0.23 g
160-200° " /0.001 Torr	0.93 g
Rückstand	0.67 g

Die erste Fraktion, ein schwach gelbes Öl, mit einigen Kristallen durchsetzt (Hydrazindicarbonester), war nach dem Siedebereich überschüssiges Olefin; sie wurde verworfen.

Die Hauptfraktion bestand aus einem sehr zähen hellgelben Öl, das beim Anreiben mit etwas Benzol durchkristallisierte. Umkristallisation aus Methanol ergab die Reinsubstanz, farblose Kristallnadelchen, Schmp. 102-103°. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung eines 1:1-Adduktes.

(10) 3.901 mg Substanz: 2.375 mg H₂O, 9.963 mg CO₂
4.016 mg Substanz: 0.265 ml N₂ bei 19° und 723 Torr

C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ (382.4)	Ber.	C	69.08	H	6.85	N	7.33
	Gef.		69.70		6.81		7.34

Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Additionsprodukt (XV) zeigte eine deutliche Depression (78-88° bzw. 81-95°). Die chemischen Reaktionen (Bromaddition, Reduktion von Permanganat, Hydrierbarkeit) sowie die Löslichkeit gleichen völlig denen des anderen Isomeren.

Der Destillationsrückstand war wieder ein braunes, nicht kristallisierendes Harz.

Ein weiterer Versuch mit 24 Stunden Reaktionszeit ergab 1.04 g Addukt, wovon durch Umkristallisieren aus Äthanol 0.84 g (46% d.Th.) rein erhalten wurden.

1-Phenyl-3-p-tolyl-1 (N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino)-propan (XVIII)

In 50 ml destilliertes 96proz. Äthanol, das den aus 50 mg Platinoxid reduzierten und mit Wasserstoff gesättigten Katalysator enthielt, wurden 5.00 g (13.1 mMol) des kristallisierten Additionsproduktes (XVI) eingetragen und hydriert. Die Substanz löste sich nach kurzem Schütteln und nahm im Laufe von 4 Stunden 345 ml Wasserstoff (22°, 724 Torr) auf; das entspricht 104% der berechneten Menge. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat wieder durch Hochvakuumdestillation aufgearbeitet.

bis 175° (Bad)/0.001 Torr 0.05 g
 175-195° " /0.001 Torr 4.76 g = 95 % d.Th.
 Rückstand 0.14 g

Der Vorlauf war wiederum Hydrazindicarbonester.

Das Hauptprodukt, ein farbloses, sehr viskoses Öl, kristallisierte aus Äthanol in feinen farblosen Nadeln mit dem Schmp. 72-73.5° (korr., nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 50°).

(46)	3.298 mg Substanz,	2.130 mg H ₂ O	8.255 mg CO ₂			
	5.036 mg Substanz,	0.327 ml N ₂ bei 24° und 731 Torr				
	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ (384.5)	Ber.	C 68.72	H 7.34	N 7.29	
		Gef.	68.31	7.23	7.18	

1-Phenyl-3-p-tolyl-propyl-1-p-nitrobenzoat (XXII)

1.00 g des hydrierten Adduktes XVIII (2.61 mMol) wurden unter den gleichen Bedingungen, wie oben für XXI beschrieben, mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Bei analoger Aufarbeitung wurden 0.23 g (46%) Hydrazin-dihydrobromid und 0.61 g (81%) eines bei 125-140°/0.001 Torr übergelenden farblosen Öles erhalten, das auf Grund der qualitativen Elementaranalyse zwar Brom, aber keinen Stickstoff mehr enthält. Die Umsetzung mit 0.58 g Silber-p-nitrobenzoat (2.11 mMol) in 25 ml absoluten Äthers ergab 0.73 g (92%) gelber, unreiner Kristalle, die aus Methanol in blassgelben Nadelchen kristallisierten. Das Analysenpräparat (die erwartete Substanz ist in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol und 3stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 40° einen Schmp. von 66.5-68°.

(54)	3.735 mg Substanz,	1.847 mg H ₂ O,	10.015 mg CO ₂			
	4.770 mg Substanz,	0.175 ml N ₂ (23°, 727 Torr)				
	C ₂₃ H ₂₁ NO ₄ (375.4)	Ber.	C 73.58	H 5.64	N 3.73	
		Gef.	73.17	5.53	4.05	

Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe des oben (s. S. 34) beschriebenen Vergleichspräparates zeigte keine Erniedrigung und gestattete so die Identifizierung als p-Nitrobenzoat des 1-Phenyl-3-p-tolyl-propanols-1 (XXII).

Ozonisation von 1-Phenyl-3-p-tolyl-1(N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino)-propen-2 (XVI)

Die Ozonisation von 1.00 g des Adduktes XVI (2.62 mmol) ergab nach reduktiver Spaltung des Ozonids durch katalytische Hydrierung 0.30 g (92% d.Th.) an p-Methyl-benzaldehyd, der als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon gekennzeichnet wurde. Die Isolierung des zweiten Spaltproduktes gelang nicht.

3. Initiator- und Inhibitorversuche

Die hier folgenden Versuche wurden alle unter gleichen Bedingungen ausgeführt. 1.50 g Olefin XIII (7.2 mmol) und 0.84 g Azoester (4.8 mmol), gelöst in 5.0 ml olefinfreiem Cyclohexan, wurden im Thermostaten 2 Stunden lang auf $50 \pm 0.5^\circ$ erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Probe schnell abgekühlt, zur Entfernung überschüssigen Azodicarbonesters dreimal mit Natriumsulfit-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und durch Hochvakuumdestillation fraktioniert. Ausser einigen Abweichungen in der Aufarbeitung sind im folgenden nur die Mengen der entsprechenden Fraktionen angegeben. Die prozentualen Ausbeuten sind auf den im Unterschuss eingesetzten Azoester bezogen.

Standardansatz

1. bis 160° (Bad)/0.001 Torr 1.03 g Olefin
 $160-210^\circ$ " /0.001 Torr 0.68 g Addukt = 37 % d.Th.
 Rückstand 0.21 g
2. bis 160° (Bad)/0.001 Torr 1.00 g Olefin
 $160-210^\circ$ " /0.001 Torr 0.75 g Addukt = 41 % d.Th.
 Rückstand 0.12 g

Mit 100 mg p-Benzochinon (ca. 20 Mol-%) als Inhibitor

- bis 160° (Bad)/0.001 Torr 1.08 g Olefin
 $160-210^\circ$ " /0.001 Torr 0.66 g Addukt = 36 % d.Th.
 Rückstand 0.13 g

Mit 30 mg Jod (ca. 2.5 Mol-%) als Inhibitor

Die nach Ausschütteln mit Natriumsulfit-Lösung zunächst farblose Lösung färbte sich bereits beim Einengen wieder violett. Im Ölpumpenvakuum destillierte zuerst überschüssiges, farbloses Olefin. Im Hochvakuum ging jedoch ein rotviolettcs Öl

zugleich mit einem in farblosen Nadelchen kristallisierenden Sublimat über. Diese Fraktion kristallisierte langsam fast völlig durch, wobei die violette Farbe wieder verschwand. Anscheinend hatte das Olefin hier in einer in der Hitze reversiblen Reaktion Jod addiert. Das Azoester-Additionsprodukt ging bei der gleichen Temperatur wie sonst über.

bis 145° (Bad)/0.1 Torr	0.88 g Olefin
145° 0.1-160° / 0.001 Torr	0.23 g schwach gelbe Kristallnadeln
160-210° (Bad)/0.001 Torr	0.60 g Addukt = 33% d.Th.
Rückstand	0.19 g

Acrylsäure-nitril als Inhibitor

Die Reaktion wurde hier statt in Cyclohexan in 5.0 ml frisch destilliertem Acrylnitril (Sdp. 40°/185 Torr) angesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit war die Lösung etwas getrübt aber ohne einen festen Niederschlag. Es wurden nun einige ml Cyclohexan zugesetzt und die Lösung mit Natriumsulfit-Lösung ausgeschüttelt; dabei flockte ein weißer gallertiger Stoff aus, der möglichst vollständig abfiltriert wurde. Er bestand, wie auch seine Löslichkeit in Dimethylformamid zeigte, aus polymerem Acrylnitril. Die filtrierte Lösung wurde wie üblich destilliert.

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	0.83 g Olefin
160-210° " / 0.001 Torr	0.59 g Addukt = 32 % d.Th.
Rückstand	0.47 g

Mit 120 mg Phenyl-azo-triphenylmethan (14 Mol-%) als Initiator

Der Überschuss an Azoverbindung und an Azoester wurde hier durch Schütteln mit Natriumdithionit-Lösung beseitigt. Die Lösung blieb gelb (vermutlich von Triphenylmethyl herrührend); auch die Adduktfraction war diesmal intensiver gelb als üblich. Im Vorlauf kristallisierte etwas Hydrazindicarbonester aus.

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	0.98 g Olefin und
	0.04 g Hydrazoester
160-210° " / 0.001 Torr	0.56 g Addukt = 30 % d.Th.
Rückstand	0.37 g

Mit 200 mg Dibenzoyl-peroxyd (ca. 17 Mol-%) als Initiator

Zur Reduktion überschüssigen Peroxyds und Azoesters wurde wiederum mit Natriumdithionit-Lösung geschüttelt. Im Vorlauf ging auch hier etwas Hydrazindicarbonester über

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	0.75 g Olefin und 0.07 g Hydrazoester
160-210° " /0.001 Torr	0.46 g Addukt = 25 % d.Th.
Rückstand	0.56 g

4. Versuche mit Säure- und Basenkatalyse

Bedingungen wie unter 3.

Mit 200 mg trockenem Kaliumcarbonat

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	1.10 g Olefin
160-210° " /0.001 Torr	0.70 g Addukt = 38% d.Th.
Rückstand	0.09 g

Mit 1.20 g Polyphosphorsäure

bis 160° (Bad)/0.001 Torr	1.01 g Olefin
160-210° " /0.001 Torr	0.77 g Addukt = 42% d.Th.
Rückstand	0.11 g

5. Kinetische Messungen

Die Abnahme der Azoester-Konzentration wurde durch jodometrische Titration nach R. Huisgen und F. Jakob ³⁾ verfolgt. Allerdings gab diese Methode in einer Reihe von Vorversuchen bei kleineren Einwaagen an Azoester (50 mg und weniger) stets bis 10% zu hohe Werte. Daran änderte auch der Ausschluss des Luftsauerstoffs nichts. Das verwendete Natriumjodid war jodatfrei. Schliesslich zeigte sich, dass die Bildung des hier braun gefärbten Jod-Stärke-Komplexes in stark essigsaurer Lösung nicht genügend reversibel ist. Eine Probe des gleichen Natriumjodids, das in 2N Schwefelsäure nach Stärkezusatz zur Entfärbung höchstens einen Tropfen (also weniger als 0.03 ml) der Titerlösung benötigte, brauchte in Eisessig mehr als 1 ml bis zur Entfärbung. Bessere Werte wurden erhalten, wenn vor der Titration so viel Wasser zu der Eisessig-Lösung zugesetzt worden war, dass die Probe am Ende der Titration etwa 50proz. an Eisessig war. So konnte die Fehlergrenze im Konzentrationsbereich bei der späteren Messung, nämlich 40 bis 140 mg Azoester je 10 ml, auf $\pm 3\%$ heruntergedrückt werden. Die Gegenwart des Diarylpropens störte die Bestimmung des Azoesters nicht.

Bei den RG-Messungen wurden jeweils 1.04 g Olefin XIII (0.50 mMol) in 5.0 ml des betreffenden reinen Lösungsmittels gelöst und in einem Schliffkölbchen mit Rückflusskühler und einem langen engen Seitentubus im Thermostaten auf $50^\circ \pm 0.05^\circ$ erwärmt. Nach Temperatúrausgleich wurden 0.80 ml Azoester (0.87 g = 0.50 mMol) mit einer Pipette eingefüllt. Nach kurzem Umschwenken des Kölbchens wurde sofort die erste 1 ml-Probe entnommen, in 10.0 ml Eisessig

(unter Stickstoff-Atmosphäre) gelöst und mit 1.00 g Natriumjodid umgesetzt. 5 Minuten später wurde mit 0.1n Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Gegen Ende der Titration wurden 3 Tropfen Stärkelösung zugegeben und die jetzt braune Lösung auf farblos titriert. Nach definierten Zeiten wurden 5 weitere Proben gezogen und ebenso analysiert.

Zur Berechnung der RG-Konstanten k_2 wurde die integrierte Form der RG-Gleichung einer Reaktion 2.Ordnung verwandt. Da beide Reaktionspartner mit der gleichen Konzentration eingesetzt wurden, vereinfacht sich die Beziehung zu der Formel

$$\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} = k_2 \cdot (t_1 - t_2)$$

Da der Messfehler bei der ersten Messung ($t = 0$) erfahrungsgemäss recht gross ist, wurde bei der Auswertung der Messwerte jeweils der Anstieg zwischen den Messpunkten 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 berechnet.

Lösungsmittel 5 ml Cyclohexan

Zeit t (Min.)	0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	14.310	0.716	1.40
20	13.265	0.663	1.51
40	12.095	0.605	1.65
100	9.780	0.489	2.04
160	8.430	0.422	2.37
220	7.460	0.373	2.68

$$1 - 4: k_2 = 0.0064; \quad 2 - 5: k_2 = 0.0061; \quad 3 - 6: k_2 = 0.0057;$$

$$\text{Mittelwert: } k_2 = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}]$$

Lösungsmittel 5 ml Dioxan

Zeit t (Min.)	0.1-n Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	14.030	0.702	1.43
60	10.820	0.541	1.85
135	8.410	0.422	2.37
180	7.550	0.378	2.65
240	6.445	0.322	3.11
300	5.880	0.294	3.40

$$1 - 4: k_2 = 0.0068; \quad 2 - 5: k_2 = 0.0070; \quad 3 - 6: k_2 = 0.0062;$$

$$\text{Mittelwert: } \underline{k_2 = 6.7 \cdot 10^{-3}} \text{ [Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}]$$

Lösungsmittel 5 ml N-Dimethylformamid

Zeit t (Min.)	0.1-n Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	14.230	0.711	1.41
30	11.660	0.583	1.72
90	8.220	0.411	2.43
150	6.230	0.311	3.22
195	5.390	0.269	3.72
240	4.660	0.233	4.29

$$1 - 4: k_2 = 0.012; \quad 2 - 5: k_2 = 0.012; \quad 3 - 6: k_2 = 0.012$$

$$\text{Mittelwert: } \underline{k_2 = 12 \cdot 10^{-3}} \text{ [Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}]$$

Lösungsmittel 5 ml Acetonitril

Zeit t (Min.)	0.1-n Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	14.560	0.728	1.37
30	10.985	0.549	1.82
60	8.845	0.442	2.26
105	7.055	0.353	2.83
150	5.760	0.288	3.47
195	5.110	0.255	3.92

$$1 - 4: k_2 = 0.014; \quad 2 - 5: k_2 = 0.014; \quad 3 - 6: k_2 = 0.012;$$

$$\text{Mittelwert: } \underline{k_2 = 13 \cdot 10^{-3}} \text{ [Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}]$$

Lösungsmittel 5 ml 1,2-Dichloräthan

Zeit t (Min.)	0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	14.225	0.711	1.41
30	10.360	0.518	1.93
60	7.815	0.391	2.56
90	6.430	0.322	3.11
120	5.455	0.273	3.67
150	4.630	0.232	4.32

$$1 - 4: k_2 = 0.019; \quad 2 - 5: k_2 = 0.019; \quad 3 - 6: k_2 = 0.020;$$

$$\text{Mittelwert: } \underline{k_2 = 19 \cdot 10^{-3}} \left[\text{Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1} \right]$$

Lösungsmittel 5 ml Nitrobenzol

Zeit t (Min.)	0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	Konz. c (Mol/Liter)	$\frac{1}{c}$ (Liter/Mol)
0	13.655	0.683	1.47
60	7.160	0.358	2.80
90	5.660	0.283	3.54
120	4.725	0.236	4.24
150	4.000	0.200	5.00

$$1 - 3: k_2 = 0.023; \quad 2 - 4: k_2 = 0.024; \quad 3 - 5: k_2 = 0.024;$$

$$\text{Mittelwert: } \underline{k_2 = 24 \cdot 10^{-3}} \left[\text{Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1} \right]$$

B. Addition von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin

1. Darstellung der Olefine.

1,2-Dihydronaphthalin (XXIV) ²⁵⁾ Sd_P10 79-80°, n²⁵ 1.5788.

Bei der Darstellung des 1,4-Dihydronaphthalins (XXV) nach E. Bamberger und W. Lodter ²⁶⁾ wurde die Aufarbeitung variiert. Nach der Hydrierung mit Natrium in siedendem Äthanol wurde das Reaktionsgemisch nicht der Wasserdampfdestillation unterworfen, sondern in etwa die 2- bis 3fache Menge Wasser eingegossen, wobei sich das Reduktionsprodukt als gelbes Öl abschied. Dieses wurde abgetrennt und mit dem Ätherextrakt vom Ausschütteln der wässrigen Schicht vereinigt. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation aufgearbeitet. Dabei fiel das rohe Dialin, Sd_P14 80-95°, zu 91% d.Th. als gelbliches Öl an. Dieses Kohlenwasserstoff-Gemisch enthielt jedoch nur bis zu 55% 1,4-Dialin, das nach J. Sand und O. Gensler ²⁷⁾ in Form seines Quecksilberacetat-Additionsproduktes isoliert werden konnte; nach dem Umkristallisieren mit Benzol aus der Hülse farblose Kristallnadelchen, Schmp. 122-123,5° (korr.). Hieraus wurde das reine 1,4-Dihydronaphthalin durch 3stündiges Schütteln mit n Salzsäure und Äther freigesetzt. Sd_P 82-82,5°.

2. Azodicarbonester und 1,2-Dihydronaphthalin.

1(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,4-dihydronaphthalin (XXVI).

1.50 g 1,2-Dialin (11.5 mMol) und 1.34 g Azodicarbonester (7.7 mMol) wurden in 5 ml Cyclohexan 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die noch kräftig gelb gefärbte Lösung wurde, wie bei den 1,3-Diarylpropenen beschrieben war, aufgearbeitet. Zur möglichst quantitativen Erfassung des Olefin-Überschusses wurde dessen Hauptmenge vor der Hochvakuumdestillation im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Insgesamt wurde isoliert:

bis 130° (Bad)/9 Torr	0.77 g
bis 160° " /0.005 Torr	0.10 g
160-180° " /0.005 Torr	1.26 g
Rückstand	0.34 g

Die ersten zwei Fraktionen bestanden aus wenig Hydrazindicarbonester und 1,2-Dialin, das als 1,2-Dibromtetralin, Schmp. 68-70,5° (korr.), identifiziert wurde.

Die dritte Fraktion, ein äusserst zähes, gelbstichiges Öl, enthielt das Additionsprodukt (54% d.Th.)

(101) 3.718 mg Substanz, 2.260 mg H₂O 8.557 mg CO₂
2.671 mg Substanz, 0.235 ml N₂ bei 24° und 722 Torr

C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ (304.3)	Ber.	C	63.15	H	6.63	N	9.21
	Gef.		62.81		6.80		9.60

Das Addukt ist in Cyclohexan und Benzol nur wenig und in polaren organischen Lösungsmitteln leicht löslich; es entfärbt in Eisessig Kaliumpermanganat-Lösung und addiert Brom.

1 (N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,2,3,4-tetrahydropthalin (XXVII).

Das bei dem obigen Versuch erhaltene Addukt (XXVI) wurde in Lösung von 30 ml Äthanol nach Zusatz von 50 mg eines 5proz. Palladium-Kohle-Katalysators hydriert. Dabei nahm es bis zur Sättigung 94 ml Wasserstoff (23°, 729 Torr) auf (90% von 1 Moläquivalent). Bei der Hochvakuumdestillation gingen bei

160-180° (Bad)/0.005 Torr 1.16 g

eines farblosen, wiederum sehr zähen Öles über. Davon konnten durch Kristallisation aus äthanolischer Lösung

754 mg vom Schmp. 102-103° (korr.) und

187 mg vom Schmp. 101.5-102.5 (korr.),

zusammen also 941 mg oder 81% in reiner Form isoliert werden. Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit dem aus Tetralin und Azoester hergestellten 1-Tetralyl-Derivat von R. Stollé¹⁾ zeigte keine Depression; auch die IR-Spektren waren identisch (s. Anhang).

Die Mutterlauge der obigen Kristallisation wurde erneut im Hochvakuum destilliert, wobei nach einem Vorlauf von 20 mg Hydrazoester 160 mg eines hellgelben Öles bei der gleichen Temperatur wie oben übergingen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Dieses Destillat wurde in Cyclohexan-Lösung IR-analysiert, wobei die Banden bei 937 und 1157 cm⁻¹ ausgewertet wurden. Die erstere tritt bei XXVII und XXIX mit ungefähr der gleichen Extinktion auf; sie erlaubte die Bestimmung der Summe der beiden Isomeren. Das Maximum bei 1157 cm⁻¹, das im Spektrum von XXIX fehlt, liess andererseits auf die Menge an XXVII schließen (s. die Spektren im Anhang). Zur Analyse wurde die Mutterlauge von der Kristallisation von XXVII verwandt, die das andere Isomere entsprechend angereichert enthielt. Sie bestand danach aus

69 % 1-Tetralyl-Derivat

19 % 2-Tetralyl-Derivat

12 % unbekannte Verunreinigungen.

Unter Berücksichtigung der oben isolierten Reinfractionen, des als Vorlauf übergangenen Hydrazindicarbonesters und der bei der Manipulation unvermeidlichen Verluste berechnete sich die Zusammensetzung des gesamten Hydrierungsproduktes zu

93 % 1-Tetralyl-Derivat
3 % 2-Tetralyl-Derivat
2 % Hydrazindicarbonester
2 % unbekannte Beimengungen.

Initiator- und Inhibitorversuche.

Die Ansatzgrösse und die Reaktionsbedingungen waren bei allen Versuchen die gleichen: 2.00 g 1,2-Dialin (15.4 mMol) und 1.79 g Azoester (10.3 mMol) wurden in 7 ml Cyclohexan gelöst; nur bei dem Inhibitoransatz wurden wegen des Zusatzes von 1 ml Acrylnitril nur 6 ml Lösungsmittel verwandt. Die Probe wurde im Thermostaten 90 Minuten auf $70^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ gehalten. Zur Aufarbeitung wurde (wenn nicht anders vermerkt) dreimal mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen und nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert. Der weitere Arbeitsgang war wieder der gleiche wie beim vorhergegangenen Versuch. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten Azodicarbonester.

Standardansatz: Die Destillation ergab

bis 120° (Bad)/9 Torr	1.61 g Dialin
bis 140° " /0.001 Torr	0.13 g Dialin und etwas Hydrazindicarbonester
$140-170^{\circ}$ " /0.001 Torr	0.63 g Addukt = 20 % d.Th.
Rückstand	0.04 g

Destillation des Hydrierungsproduktes:

bis 140° (Bad)/0.001 Torr	0.01 g Hydrazindicarbonester
$140-170^{\circ}$ " /0.001 Torr	0.60 g Hydrierungsprodukt = 95 % d.Th.
Rückstand	<0.01 g

Aus Äthanol kristallisierten 0.42 g reiner 1-Tetralyl-Verbindung, Schmp. $100-102^{\circ}$ (korr.). Bei der Destillation der Mutterlauge fielen bei

$140-160^{\circ}$ (Bad)/0.001 Torr 180 mg

eines hellgelben Öles an; dessen Zusammensetzung war

91.5 % 1-Tetralyl-Verbindung
3 % 2-Tetralyl-Verbindung
5.5 % Verunreinigungen.

Und daraus liess sich die Zusammensetzung des gesamten Hydrierungsproduktes berechnen:

97 % 1-Tetralyl-Verbindung
1 % 2-Tetralyl-Verbindung
2 % Verunreinigungen.

Mit 250 mg Dibenzoyl-peroxyd (10 Mol-%) als Initiator:

Die orangefarbene Lösung wurde wie oben aufgearbeitet, wobei zur Entfernung der Benzoesäure noch mit Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen wurde. Es gingen über

bis 120° (Bad)/9 Torr	1.51 g Dialin
bis 140° " /0.001 Torr	0.32 g, davon 0.21 g Hydrazin-dicarbonester, Rest Dialin
140-170° " /0.001 Torr	0.49 g Addukt = 16 % d.Th.
Rückstand	0.30 g

Das Hydrierungsprodukt wurde erneut destilliert:

bis 140° (Bad)/0.001 Torr	0.06 g Hydrazindicarbonester
140-170° " /0.001 Torr	0.39 g Hydrierungsprodukt = 79 % d.Th.
Rückstand	0.01 g

Kristallisation aus Äthanol führte zu 170 mg reiner 1-Tetralyl-Verbindung vom Schmp. 100-102° (korr.). Die Mutterlauge konnte praktisch quantitativ destilliert werden:

140-160° (Bad)/0.001 Torr 220 mg hellgelbes Öl.

Die Zusammensetzung des Destillats war

76 % 1-Tetralyl-Verbindung
9 % 2-Tetralyl-Verbindung
15 % Verunreinigungen,

und die des gesamten Hydrierungsproduktes

87 % 1-Tetralyl-Derivat
5 % 2-Tetralyl-Derivat
8 % Verunreinigungen

Mit 200 mg (12 Mol-%) Azoisobuttersäure-dinitril als Initiator:

Bei der Destillation wurden erhalten:

bis 120° (Bad)/9 Torr	1.55 g Dialin
bis 140° " /0.001 Torr	0.16 g, davon 0.05 g Hydrazin-dicarbonester, Rest Dialin
140-170° " /0.001 Torr	0.60 g Addukt = 19 % d.Th.
Rückstand	0.22 g

Destillation des Hydrierungsproduktes:

bis 140° (Bad)/0.001 Torr 0.03 g Hydrazindicarbonester
 140-170° " /0.001 Torr 0.55 g Hydrierungsprodukt = 91% d.Th.

Die Kristallisation aus Äthanol ergab 270 mg reine 1-Tetralyl-Verbindung, Schmp. 100-101° (korr.). Bei der Destillation der verbliebenen Mutterlauge gingen (unter Hinterlassen von 10 mg Destillationsrückstand) bei

140-160° (Bad)/0.001 Torr 250 mg hellgelbes Öl

über. Es hatte die Zusammensetzung

71.5 % 1-Tetralyl-Verbindung
 10 % 2-Tetralyl-Verbindung
 18.5 % Verunreinigungen,

woraus die Zusammensetzung des rohen Hydrierungsproduktes wie folgt resultierte:

84 % 1-Tetralyl-Verbindung
 5 % 2-Tetralyl-Verbindung
 11 % Verunreinigungen.

Mit 1 ml Acrylsäure-nitril als Inhibitor: Statt der üblichen 7 ml Cyclohexan wurden nur 6 ml als Lösungsmittel verwandt. Bei der Hochvakuum-Destillation ergaben sich

bis 120° (Bad)/9 Torr 1.53 g Dialin
 bis 140° " /0.001 Torr 0.18 g, davon 0.03 g Hydrazindicarbon-
 ester, Rest Dialin
 140-170° " /0.001 Torr 0.68 g Addukt = 22 % d.Th.
 Rückstand 0.05 g

Destillation des hydrierten Additionsproduktes:

bis 140° (Bad)/0.001 Torr 0.03 g Hydrazindicarbonester
 140-170° " /0.001 Torr 0.61 g Hydrierungsprodukt
 = 89 % d.Th.
 Rückstand 0.02 g

3. Azodicarbonester und 1,4-Dihydronaphthalin.

2(N,N'-Dicarboxy-hydrazino)-1,2-dihydronaphthalin (XXVIII)

1.50 g 1,4-Dialin (11.5 mMol) und 1.34 g Azodicarbonester (7.7 mMol) wurden in 5 ml Cyclohexan 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches schied sich am Boden des Kölbchens ein gelbes Öl aus, das durch Zusatz von 2 ml Benzol wieder in Lösung gebracht wurde. Die Aufarbeitung

war dieselbe wie bei den 1,2-Dialin-Addukten. Bei der Hochvakuumdestillation fielen an:

bis 150° (Bad)/0.001 Torr	0.25 g
150-180° " /0.001 Torr	1.72 g
Rückstand	0.07 g

Der Vorlauf bestand aus einem hellgelben Öl, das von den abgeschiedenen Kristallnadeln (0.10 g Hydrazindicarbonester) scharf abgesaugt wurde. Es enthielt neben 1,4-Dialin noch eine geringe Menge Naphthalin, das aus Methanol in farblosen, glänzenden Blättchen kristallisierte.

Das Additionsprodukt wurde in der zweiten Fraktion erfasst; Ausbeute 1.72 g (73.5% d.Th.).

(83)	4.690 mg Substanz,	2.820 mg H ₂ O	10.780 mg CO ₂
	2.779 mg Substanz,	0.241 ml N ₂ bei 24° und 721 Torr	
	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ (304.3)	Ber. C 63.15 H 6.63 N 9.21	
		Gef. 62.72 6.73 9.45	

Es war ein schwach gelbes Öl von hoher Viskosität, in Cyclohexan schwer, in Äthanol gut löslich. Die Kristallisation gelang nicht. Da es Brom addierte und Kaliumpermanganat reduzierte, musste es eine olefinische CC-Doppelbindung enthalten; es wurde daher der katalytischen Hydrierung unterworfen.

2(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (XXIX).

0.50 g des Additionsproduktes XXVIII (1.65 mMol), gelöst in 20 ml Äthanol, wurden mit 30 mg Platinoxid als Katalysator hydriert und nahmen dabei 54.6 ml Wasserstoff (28°, 720 Torr) auf, entsprechend 127% der berechneten Menge. Bei der Hochvakuumdestillation ging nach einem kurzen Vorlauf von Hydrazindicarbonester das Hydrierungsprodukt bei 160-170°/0.001 Torr als zähes, gelbstichiges Öl ohne Rückstand über. Es kristallisierte nach Anreiben mit wenig Benzol durch und zeigte nach dem Trocknen einen Schmp. von 86-93° (korr.). Das Analysenpräparat kristallisierte aus Äthanol in Form farbloser Nadelchen, die nach östündigem Trocknen im Hochvakuum bei 55° einen Schmp. 92-93° (korr.) besaßen.

4.212 mg Substanz,	9.66 mg CO ₂ ,	2.85 mg H ₂ O
3.853 mg Substanz,	0.339 ml N ₂ bei 22° und 722 Torr	
C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₄ (306.4)	Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.15	
	Gef. 62.59 7.57 9.67	

Das IR-Absorptionsspektrum der Verbindung war verschieden von dem des 1-Tetralyl-Derivates (XXVII) (s. Anhang). Der Schmelzpunkt eines Gemisches aus (XXVII) und (XXIX) lag bei 78-94°.

Initiator- und Inhibitorversuche.

Alle diese Versuche wurden wieder gleich angesetzt: 1.50 g 1,4-Dialin (11.5 mMol) und 1.34 g Azoester (7.7 mMol) wurden in 5 ml Cyclohexan 30 Minuten auf $70^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ erhitzt. Nach Zusatz von etwas Benzol wurde wieder der Azoester-Überschuss durch Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung entfernt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Das Addukt wurde mit Palladium Bariumsulfat als Katalysator hydriert und durch Auswertung der Bande 1068 cm^{-1} im IR-Absorptionsspektrum der rohen Hydrierungsprodukte die Ausbeute an reinem (XXIX) ermittelt.

Standardansatz: Die Destillation im Hochvakuum ergab

bis 130° (Bad)/9 Torr	1.05 g Dialin und Naphthalin
bis 140° " /0.003 Torr	0.06 g Dialin und Naphthalin
$140-180^{\circ}$ " /0.003 Torr	0.81 g Addukt = 35 % d.Th.
Rückstand	0.02 g

Bei der Hochvakuumdestillation des Hydrierungsproduktes fiel zuerst ein kurzer Vorlauf, bestehend aus Hydrazindicarbonester, an und dann bei

$170-190^{\circ}$ (Bad)/0.001 Torr 0.78 g = 96 %

eines hellgelben zähen Öles mit einem Gehalt an reinem 2-Tetralyl-Derivat von 96%.

Mit 250 mg Dibenzoyl-peroxyd (13 Mol-%) als Initiator:

Die Reaktionslösung wurde zur Entfernung der Benzoesäure zusätzlich einmal mit Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt und destilliert:

bis 130° (Bad)/9 Torr	0.92 g Dialin und Naphthalin
bis 140° " /0.001 Torr	0.24 g, davon 0.10 g Hydrazoester, Rest Dialin und Naphthalin
$140-180^{\circ}$ " /0.001 Torr	0.90 g Addukt = 38 % d.Th.
Rückstand	0.17 g

Als Hydrierungsprodukt wurden durch Destillation bei

$170-190^{\circ}$ (Bad)/0.001 Torr 0.83 g = 92 % d.Th.

als zähes Öl mit einem Reingehalt von 85% isoliert.

Mit 200 mg Azoisobuttersäure-dinitril (16 Mol-%) als Initiator:

bis 130° (Bad)/9 Torr	0.97 g Dialin und Naphthalin
bis 140° " /0.001 Torr	0.07 g Dialin und Naphthalin
$140-180^{\circ}$ " /0.001 Torr	0.96 g Addukt = 41 % d.Th.
Rückstand	0.06 g

Vom Hydrierungsprodukt gingen bei

170-190° (Bad)/0.001 Torr 0.83 g = 87 % d.Th.

über. Gehalt an Reinprodukt 81 %.

Mit 1 ml Acrylsäure-nitril als Inhibitor:

Um die gleiche Konzentration wie bei den übrigen Versuchen zu erreichen, wurden statt 5 ml nur 4 ml Cyclohexan als Lösungsmittel verwandt.

bis 130° (Bad)/9 Torr 1.02 g Dialin und Naphthalin

bis 140° " /0.001 Torr 0.08 g Dialin und Naphthalin

140-180° " /0.001 Torr 0.89 g Addukt = 38 % d.Th.

Das Hydrierungsprodukt wurde im Hochvakuum destilliert:

170-190° (Bad)/0.001 Torr 0.77 g = 87 % d.Th.

Gehalt an 2-Tetralyl-Verbindung 96 %.

C. Addition von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d₂

1. Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d₂

Zur Darstellung des deuterierten Dialins wurde die schon früher von W. Schlenck und E. Bergmann³¹⁾ beschriebene Addition von Lithium an die 1- und die 4-Stellung des Naphthalins angewandt. Da gegenüber der Literatur einige Änderungen vorgenommen wurden, sei die Arbeitsweise hier noch einmal kurz beschrieben.

10.5 g Lithium (1.5 Mol) wurden mit dem Ultraturax bei einer Temperatur von 230° in Paraffinöl emulgiert. Nach dem Abkühlen wurden die feinen Metallkugélchen, die sich wegen ihres geringeren spezifischen Gewichts auf dem Öl ansammelten, dreimal mit absolutem Äther gewaschen und anschliessend mit einer weiteren Portion Äther in das Reaktionsgefäss gespült. Nach Zusatz der Lösung von 19.2 g reinem, durch Kochen über Natrium von Schwefelspuren befreitem Naphthalin (0.15 Mol) in 750 ml absolutem Äther setzte nach wenigen Minuten Reaktion unter Violettfärbung der Lösung ein; später schied sich die Lithium-Additionsverbindung in Form brauner Flocken aus. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren und strengem Sauerstoffausschluss 130 Stunden bei Raumtemperatur sich selbst überlassen.

Zur Zersetzung des Metalladdukts wurden unter Eiskühlung 37 g Deuteroessigsäure (0.6 Mol, dargestellt durch Umsetzung einer überschüssigen Menge Acetanhydrid mit schwerem Wasser) in 35 ml absolutem Äther zugetropft. Etwa diese Menge war notwendig, um die Lithium-Verbindung zu spalten. Das liess sich

daran erkennen, dass die tief violette Färbung des Reaktionsgemisches verschwand und in die graugrüne Farbe der Aufschlammung von Lithium und Lithiumacetat in Äther überging. Danach wurden 54 g Eisessig (0.9 Mol), gelöst in der gleichen Menge Wasser, zugesetzt, wobei nach einiger Zeit zwei homogene flüssige Phasen entstanden. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation aufgearbeitet. Das rohe Dialin ging bei 90-95°/15 Torr als farblose Flüssigkeit über; Ausbeute 8.80 g (45.5%, bezogen auf eingesetztes Naphthalin). Die Reinigung wurde wie früher über das Quecksilberacetat-Additionsprodukt vorgenommen. Die Ausbeute an reinem deuterierten 1,4-Dialin, Sdp_{10} 83-84°, betrug 3.94 g (20 % des eingesetzten Naphthalins). Der Deuterium-Gehalt wurde im Verbrennungswasser mit Hilfe der Tropfenfallmethode gemessen. Diese ist von R. Schoenheimer⁴⁴⁾ beschrieben worden; genaue Angaben über die hier benutzte Anordnung und über die Arbeitsmethodik finden sich bei H. Stangl⁴⁵⁾.

Bei jeder Bestimmung wurden zwei Parallelversuche durchgeführt. Alle Analysenwässer wurden zur Reinigung doppelt destilliert.

1. Einwaage: 20.940 mg schweres 1,4-Dialin (mittleres MG 131.7) + 253.7 mg leichtes 1,4-Dialin (MG 130.2). Die Fallzeiten und das Analysenergebnis sind in Spalte 1 der unten stehenden Tabelle angegeben.
2. Einwaage: 21.109 mg schweres Dialin + 250.5 mg leichtes Dialin.
Messwerte in Spalte 2.

	1	2	3	4
Fallzeiten [sec]	54.15 54.15 53.90 53.60 53.60	53.80 53.90 53.70 53.90 53.60	53.20 53.30 53.30 53.35 53.20	52.50 52.55 52.80 52.65
Mittelwert [sec]	53.90	53.80	53.25	52.60
Mol-% D ₂ O im Verbrennungswasser = Mol-% D im H-Gehalt der Einwaage	1.012	1.016	1.030	1.048
Mol-% D im H-Gehalt der Deuteroverbindung	13.41	13.21	5.568	5.617
Atome D je Molekül der Deuteroverbindung	1.341	1.321	1.114	1.123

	1	2	3	4
Atome D je Allyl- stellung der Deuteroverbindg.	0.335	0.330	0.371	0.374
Mittelwert: Atome D und H je Allylstellg.	0.333 D 0.667 H		0.373 D 0.627 H	

2. Azodicarbonester und 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-d₂

1.50 g des oben erhaltenen deuterierten 1,4-Dialins (11.4 mmol) und 1.32 g Azoester (7.6 mmol) wurden in 5 ml absolut wasserfreien Cyclohexans gelöst und 2 Stunden auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt. Danach wurde die gelbe Lösung wie üblich aufgearbeitet.

bis 130° (Bad)/10 Torr	0.61 g Dialin und Naphthalin
bis 140° " /0.001 Torr	0.19 g Dialin und Naphthalin und etwas Hydrazoester
140-170° " /0.001 Torr	1.61 g Addukt = 69 % d.Th.
Rückstand	0.09 g braunes Harz

Das Addukt wurde in 10 ml reinem Dioxan gelöst und nach Zusatz von 5 ml Wasser zur Entdeuterierung am Stickstoff 10 Stunden auf 65-70° erhitzt (s. die Bemerkung am Schluss des Versuches). Anschliessend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert, wobei er bei 140-170° (Bad)/0.001 Torr quantitativ überging. Wegen der besseren Handhabung beim Einwiegen wurde das schwere Additionsprodukt vor der Verbrennung mit kristallinem hydrierten 1,4-Dialin-Addukt (XXIX) verdünnt. Der abweichende Wasserstoffgehalt wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

1. Einwaage: 50.079 mg schweres Addukt (mittleres MG 305.3) + 201.3 mg XXIX (MG 306.4). Werte in Spalte 3 der obigen Tabelle.
2. Einwaage: 50.329 mg schweres Addukt + 200.2 mg XXIX. Messdaten in Spalte 4 der Tabelle.

Aus obigen Werten lässt sich die Wasserstoff-Bilanz für die Stellungen 1 und 4 bei einer Azoester-Addition in Stellung 3 des Dialins berechnen:

	vor der Addition	nach der Addition	Δ
Stellung 1	0.666 D <u>1.333 H</u>	0.453 D <u>0.547 H</u>	0.213 D <u>0.787 H</u>
	<u>zus. 2.000</u>	<u>1.000</u>	<u>1.000</u>
Stellung 4	0.666 D <u>1.333 H</u>	0.666 D <u>1.333 H</u>	
	<u>zus. 2.000</u>	<u>2.000</u>	

Diese Werte wurden der Berechnung des Isotopeneffekts auf Seite 22 zu Grunde gelegt (s. dort).

Bemerkung: Die Bedingungen für die Entdeuterierung waren in einem Vorversuch ermittelt worden, in dem reines leichtes 2-Tetralyl-Derivat (XXIX) zu 75% am Stickstoff deuteriert werden konnte. Die deuterierte Verbindung zeigte im IR-Spektrum eine gut ausgeprägte N-D-Bande bei 2410 cm^{-1} , während die N-H-Bande bei 3230 cm^{-1} geschwächt erschien. Die Verwendung von (XXIX) als Modellschubstanz für den H-D-Austausch dürfte berechtigt sein, da der am Stickstoff gebundene Wasserstoff hier wohl die gleiche Acidität besitzen wird wie in der ungesättigten Verbindung (XXVIII).

Ein IR-Spektrum des aus dem deuterierten 1,4-Dialin erhaltenen Adduktes zeigte allerdings keine N-D-Bande mehr. Wie nachher in einem vergleichenden Versuch festgestellt wurde, war das Deuterium während des Ausschüttelns mit der alkalisch reagierenden Sulfidlösung bei der Aufarbeitung ausgetauscht worden. Eine gesonderte Behandlung mit leichtem Wasser wäre also an sich überflüssig gewesen, doch war diese bereits vorgenommen worden, bevor das fragliche Spektrum fertiggestellt war.

D. Addition von Cyclohexen und Cyclopenten

Darstellung der Olefine ^{46,47)}.

1. Azodicarbonester und Cyclohexen.

3(N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-cyclohexen ³⁾.

IR-Spektrum s. Anhang.

Initiator- und Inhibitorversuche.

Bei diesen Versuchen wurden jeweils 2.00 g Cyclohexen (24.4 mMol) und 1.00 g Azoester (5.75 mMol) die angegebene Zeit auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 2 ml Benzol aufgenommen, zur Entfernung des Azoester-Überschusses mit Natriumsulfid-Lösung und mit Wasser geschüttelt. Bei der Destillation im Hochvakuum ging das Addukt bei $115-130^\circ$ als farbloses zähes Öl über; nur bei den Initiatorversuchen, bei denen sich eine grössere Menge polymeren Destillationsrückstandes gebildet hatte, war eine höhere Temperatur nötig, um das Addukt überzutreiben. Zur Bestimmung des Gehalts an reinem Cyclohexen-Addukt wurden die IR-Absorptionsspektren der rohen Additionsprodukte ausgewertet. Als Messbanden erschienen die beiden Ester-Carbonyl-Banden bei 1718 und 1761 cm^{-1} geeignet.

Standardansatz: Reaktionszeit 2 Stunden. Reaktionsgemisch nach dieser Zeit orangerot. Die Destillation ergab

bis 115° (Bad)/0.005 Torr	0.01 g Hydrazoester
115-130° " /0.005 Torr	0.20 g Addukt = 14 % Rohausbeute
Rückstand	0.01 g

Der Reingehalt war 95.5 %, entsprechend einer Reinausbeute von 13 %.

Mit 150 mg Azoisobuttersäure-dinitril (16 Mol-%) als Initiator:

Nach 2 Stunden wurde die nunmehr farblose Lösung aufgearbeitet:

bis 130° (Bad)/0.006 Torr	0.07 g Tetramethylbernsteinsäure-dinitril
130-145° " /0.006 Torr	1.16 g Addukt = 79 % Rohausbeute
Rückstand	0.22 g

Das Rohaddukt enthielt 94.5 % reines Additionsprodukt, also war die Reinausbeute 75%.

Mit 100 mg Dibenzoyl-peroxyd (7 Mol-%) als Initiator: Die farblose Lösung wurde nach 2 Stunden zuerst mit Natriumsulfit-Lösung und dann mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt und wie üblich weiter verarbeitet:

bis 130° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
130-145° " /0.001 Torr	1.07 g Addukt = 73 % Rohausbeute
Rückstand	0.36 g

Der Gehalt an reinem Addukt betrug 84 %, so dass sich eine Reinausbeute von 61% ergibt.

Standardansatz: Reaktionszeit 6 Stunden; dann wurde die orangerote Lösung wie gewöhnlich aufgearbeitet:

bis 115° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
115-130° " /0.001 Torr	0.43 g Addukt = 29 % Rohausbeute
Rückstand	0.02 g

Der Gehalt an Reinprodukt war 98 %, die Reinausbeute 29 %.

Vergleichsansatz unter Stickstoff-Atmosphäre: Während der 6stündigen Reaktionsdauer wurde ein langsamer Strom reinen Stickstoffs in die Apparatur geleitet. Die Lösung war danach orangefarben.

bis 115° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
115-130° " /0.001 Torr	0.47 g Addukt = 32 % Rohausbeute
Rückstand	0.03 g

Das Destillat enthielt 99% seines Gewichts an reinem Additionsprodukt; die Reinausbeute war daher 32 %.

Mit 150 mg p-Benzochinon (24 Mol-%) als Inhibitor: Die nach der Reaktionszeit von 6 Stunden noch orangerote Lösung färbte sich beim Ausschütteln mit Natriumsulfit-Lösung dunkelbraun, doch konnte durch wiederholtes Ausschütteln das Chinon über die unter Alkalieinwirkung entstehenden sauren Folgeprodukte in die wässrige Phase übergeführt werden. Die Waschlösungen wurden einmal mit Benzol extrahiert und die vereinigten benzolischen Extrakte einige Male mit Wasser gewaschen. Die jetzt nur mehr grauviolette Lösung wurde auf die übliche Weise aufgearbeitet.

bis 115° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
115-130° " /0.001 Torr	0.27 g Addukt = 18 % Rohausbeute
Rückstand	0.03 g

Der Gehalt an reinem Additionsprodukt in der Adduktfraktion war 88 %, was einer Reinausbeute von 16 % entspricht.

Mit 0,60 ml frisch destilliertem Acrylnitril als Inhibitor:

Die Lösung war auch noch orangerot, als sie nach 6 Stunden aufgearbeitet wurde. Die Bildung von Polyacrylnitril konnte nicht beobachtet werden.

bis 115° (Bad)/0.003 Torr	<0.01 g
115-130° " /0.003 Torr	0.25 g Addukt = 17 % Rohausbeute
Rückstand	0.07 g

Das Addukt enthielt 89,5 % an reiner Additionsverbindung, das ergibt eine Reinausbeute von 15 %.

2. Azodicarbonester und Cyclopenten.

3 (N,N'-Dicarbäthoxy-hydrazino)-cyclopenten.

2.00 g Cyclopenten (29.4 mMol) und 1.00 g Azoester (5.75 mMol) wurden im Einschmelzrohr 5 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung wurde analog der beim Cyclohexen-Additionsprodukt vorgenommen; dabei wurde das überschüssige Olefin mit dem Lösungsmittel abgezogen.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	1.16 g
Rückstand	0.09 g

Die Mittelfraktion enthielt das Additionsprodukt, ein farbloses Öl mittlerer Viskosität, das nicht kristallisiert werden konnte. Es wurde durch wiederholte Destillation im Hochvakuum gereinigt. IR-Spektrum s. Anhang.

(129)	4.808 mg Substanz,	9.499 mg CO ₂ ,	3.380 mg H ₂ O				
	7.043 mg Substanz,	0.763 ml N ₂ bei 25° und 716 Torr					
	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₄ (242.3)	Ber.	C 54.53	H 7.49	N 11.56		
		Gef.	53.92	7.86	11.69		

Initiator- und Inhibitorversuche.

2.00 g Cyclopenten (29.4 mMol) und 1.00 g Azoester (5.75 mMol) wurden bei den folgenden Versuchen in einem Einschlussrohr eingeschmolzen und im Thermo-
staten bei der Reaktionstemperatur von 84° gehalten. Die Aufarbeitung erfolgte
wie oben. Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Additionsprodukt in den De-
stillaten wurde auch hier mit Hilfe der IR-Spektren vorgenommen, wobei wieder
die beiden Carbonylbanden ausgewertet wurden, die bei diesem Spektrum bei
1718 und 1758 cm⁻¹ liegen.

Standardansatz: Reaktionszeit 40 Minuten; danach war die Lösung tief orangerot
gefärbt.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	0.16 g Addukt = 8.7 % Rohausbeute
Rückstand	<0.01 g

Der Gehalt an reinem Addukt im Destillat betrug 97%; die Ausbeute erniedrigt
sich also geringfügig auf 8.4 %.

Mit 100 mg Dibenzoyl-peroxyd (7 Mol-%) als Initiator: Reaktionszeit 40 Minu-
ten. Die Farbe der Reaktionslösung war nach dieser Zeit zwar merklich aufgehellt
aber noch nicht verschwunden. Die Aufarbeitung war dieselbe wie bei dem ent-
sprechenden Initiatorversuch beim Cyclohexen.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	0.68 g Addukt = 49 % Rohausbeute
Rückstand	0.19 g

Die Gehaltsbestimmung ergab 89.5%, was einer Ausbeute von 44 % an reinem
Addukt entspricht.

Mit 150 mg Azoisobuttersäure-dinitril (16 Mol-%) als Initiator:

Nach 40 Minuten wurde die farblose Lösung aufgearbeitet.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	0.03 g Tetramethylbernsteinsäure- dinitril
110-130° " /0.001 Torr	1.11 g Addukt = 80 % Rohausbeute
Rückstand	0.16 g

Der spektrophotometrisch bestimmte Gehalt an reinem Addukt betrug 101.5%, die Reinausbeute ergab sich also zu 80%.

Standardansatz: Reaktionszeit 150 Minuten. Die Lösung war nach dieser Zeit orangerot gefärbt.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	0.58 g Addukt = 42 % Rohausbeute
Rückstand	0.01 g

Das Destillat zeigte einen Gehalt von 100 % an reinem Addukt, also war die Ausbeute an diesem ebenfalls 42%.

Mit 150 mg p-Benzochinon (24 Mol-%) als Inhibitor: Nach einer Reaktionszeit von 150 Minuten wurde die orangefarbene Lösung aufgearbeitet wie bei dem entsprechenden Inhibitor-Ansatz beim Cyclohexen beschrieben wurde.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	0.52 g Addukt = 37 % Rohausbeute
Rückstand	0.01 g

Das rohe Additionsprodukt enthielt 94.5% der reinen Verbindung, die Reinausbeute betrug demnach 35%.

Mit 0.6 ml frisch destilliertem Acrylnitril als Inhibitor:

Reaktionszeit 150 Minuten; die Lösung war vor der Aufarbeitung orangerot und vollkommen klar.

bis 110° (Bad)/0.001 Torr	<0.01 g
110-130° " /0.001 Torr	0.52 g Addukt = 37 % Rohausbeute
Rückstand	0.08 g

Der Gehalt an reinem Additionsprodukt wurde zu 99% bestimmt, die Ausbeute entspricht dann 37%.

E. Addition von Undecylensäure-äthylester und Cyclohexen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester

Azoester und Undecylenester.

30.0 g käuflichen Undecylenesters, Sdp.₈ 126.5-127.5° (0.142 Mol) und 8.2 g Azoester (0.047 Mol) wurden in 100 ml Cyclohexan 50 Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach wurde die schwach gelbe Lösung durch Destillation aufgearbeitet; nach Abziehen des Lösungsmittels gingen über:

Sdp ₁₀	127-128°	
Sdp _{0,001}	77-185°	21.5 g Undecylenester
Sdp _{0,001}	185-196°	12.2 g Addukt = 67 % d.Th.
Rückstand		4.1 g

Der weitaus überwiegende Teil der Adduktfraktion siedete bei 194-196°. Das Reaktionsprodukt, ein schwach gelbes Öl, gab die üblichen Olefinreaktionen. Eine Probe wurde nach wiederholter Destillation analysiert.

(66) 3.781 mg Substanz, 2.88 mg H₂O, 8.13 mg CO₂
 3.201 mg Substanz, 0.221 ml N₂ bei 23° und 720 Torr

C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₆ (386.5)	Ber.	C	59.04	H	8.87	N	7.25
	Gef.		58.7		8.53		7.54

Oxydative Spaltung des Undecylenester-Adduktes.

In die Lösung von 2.00 g Addukt (5.18 mMol) in 70 ml stabilisierten Acetons wurden unter Schütteln bei Raumtemperatur 2.46 g fein gepulverten Kaliumpermanganats (15.5 mMol, einem 12.5proz. Überschuss entsprechend) nach und nach eingetragen. Nachdem der Braunstein mit schwefliger Säure in Lösung gebracht worden war, wurde mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2n Natronlauge verseift. Die nach dem Ansäuern ausgeschiedenen farblosen Kristalle zeigten einen Schmp. von 101.5 bis 104.5° (korr.) und konnten durch Mischschmelzpunkt als Azelainsäure identifiziert werden. Ausbeute 0.19 g (21 % d.Th.).

Azoester und Cyclohexen-1,4-dicarbonsäureester.

Cyclohexen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester ⁴⁸⁾.

1.14 g Cyclohexen-dicarbonester (5.75 mMol) und 1.00 g Azoester (5.75 mMol) wurden in 5 ml Cyclohexan 36 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die intensiv orangegelbe Lösung schied beim Erkalten ein schweres Öl aus, das nach Benzolzusatz wieder gelöst wurde. Der Ansatz wurde wie üblich aufgearbeitet.

90-140° (Bad)/0.001 Torr	1.01 g Olefin und etwas Hydrazoester
160-190° " /0.001 Torr	0.50 g Addukt = 23 % d.Th.
Rückstand	0.08 g braunes Harz

Das zähölige, schwach gelbe Additionsprodukt kristallisierte nach dem Anreiben mit etwas Methanol und kam aus Benzol-Cyclohexan in kleinen farblosen, oft zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 107.5-108.5° (nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 65°).

(40) . 4.348 mg Substanz, 2.53 mg H₂O, 8.41 mg CO₂

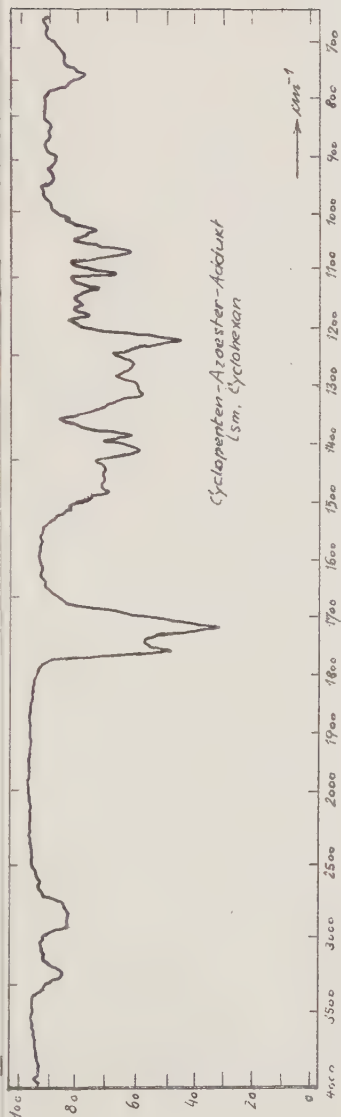
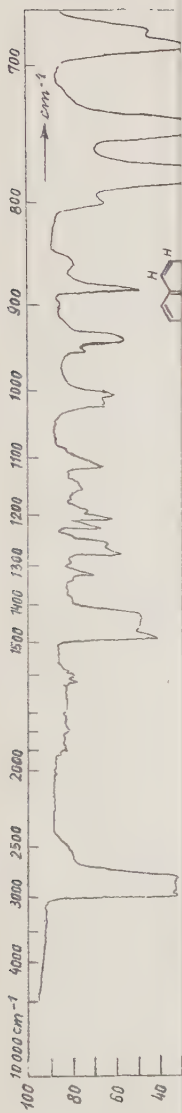
C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₈ (372.4)	Ber.	C	52.78	H	6.51
	Gef.		51.6		6.50

Bei den Deuteriumbestimmungen unterstützte mich Herr Dipl.-Chem. H. Stangl mit wertvollen Ratschlägen, die Einwaagen machte freundlicherweise Herr H. Huber. Die spektroskopischen Messungen wurden von Frl. E. Anneser, Frl. N. Bleeker, Frl. I. Ziegler und Herrn H. Huber, die Analysen von Frl. Graf, Frl. Hohenleitner und den Herren H. Geyer und Schulz ausgeführt. Ihnen allen sei für ihre Mithilfe gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) R. Stollé, W. Reichert, J.prakt.Chem. 123, 74 (1929)
- 2) R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel, A. Cadus, Liebigs Ann.Chem. 590, 1 (1954)
- 3) R. Huisgen, F. Jakob, ebenda 590, 37 (1954)
- 4) T.M. Patrick, J.org.Chemistry 17, 1009 (1952)
- 5) K. Alder, Th. Noble, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 54 (1943)
- 6) H.L.L. Bäckström, J.Amer.chem.Soc. 49, 1460 (1927)
F. Haber, R. Willstätter, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2844 (1931)
G. Wittig, Angew.Chem. 60, 169 (1948)
- 7) M.C. Kloetzel, Org.Reactions, Vol. IV, 1 (1948)
- 8) O. Diels, J.H. Blom, W. Koll, Liebigs Ann.Chem. 443, 242 (1925)
- 9) O. Diels, K. Alder, ebenda 450, 237 (1926)
- 10) K. Alder, H. Niklas, ebenda 485, 81 (1954)
- 11) K. Alder, H. Niklas, ebenda 485, 97 (1954)
- 12) H. Hock, H. Kropf, Angew.Chem. 69, 313 (1957)
- 13) Bickford, Fisher, Kyame, Smith, J.Amer.Oil Chemist's Soc. 25, 254 (1948)
C.S.Rondestvedt, jr., B.H. Wark, J.org.Chemistry 20, 368 (1955)
- 14) K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 27 (1943)
- 15) E. Müller, S. Petersen, Angew.Chem. 63, 19 (1951)
- 16) C.S.Rondestvedt jr., J.Amer.chem.Soc. 73, 4509 (1951)
- 17) R. Huisgen, H. Nakaten, Liebigs Ann.Chem. 586, 70 (1954)
- 18) K. Nozaki, P.D. Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 68, 1686 (1946)
- 19) R. Stollé, K. Leffler, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1061 (1924)
R. Stollé, G. Adam, J.prakt.Chem. 111, 167 (1925)
- 20) O. Diels, Liebigs Ann.Chem. 429, 1 (1922)
- 21) O. Diels, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 213 (1921)
- 22) C.K. Ingold, C.W. Shoppee, J.chem.Soc. 1929, 447
- 23) A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Vol. VII,
Organic Solvents, New York 1955
- 24) G. McLeader, J.F. Gormley, J.Amer.chem.Soc. 73, 5731 (1951)
- 25) J.v. Braun, G. Kirschbaum, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 597 (1921)
- 26) E. Bamberger, W. Lodter, Liebigs Ann.Chem. 288, 74 (1895)
- 27) J. Sand, O. Gensler, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 3699 (1903)
s. auch F. Straus, L. Lemmel, ebenda 46, 232 (1913)
- 28) G. Seidl, unveröffentlichte Versuche im hiesigen Institut
- 29) L. Horner, W. Naumann, Liebigs Ann.Chem. 587, 81 (1954)
- 30) K. Alder, H. Wollweber, W. Spanke, ebenda 595, 38 (1955)
- 31) W. Schlenck, E. Bergmann, ebenda 463, 1, 90 (1928)
- 32) K. B. Wiberg, Chem.Reviews 55, 713 (1955)
- 33) S.H. Maron, V.K. La Mer, J.Amer.chem.Soc. 60, 2588 (1938)
- 34) W.H. Urry, Abstracts 12th National Organic Symposium, p. 30,
Denver, Colorado, 1951. cit.32)

- 35) H.C. Brown, G.A. Russell, J.Amer.chem.Soc. 74, 3995 (1952)
- 36) R.T. Arnold, J.F. Dowdall, ebenda 70, 2590 (1948)
- 37) L. Melander, Acta Chem.Scand. 3, 95 (1949) Ark. Kemi 2, 213 (1950)
- 38) W.M. Lauer, W.E. Noland, J.Amer.chem.Soc. 75, 3689 (1953)
T.G. Bonner, F. Bowyer, G. Williams, J.chem.Soc. 1953, 2650
P.B.D. de la Mare, T.M. Dunn, J.T. Harvey, ebenda 1957, 923
- 39) R.H. De Wolfe, W.G. Young, Chem.Reviews 56, 753 (1956)
- 40) E.P. Kohler, H.M. Chadwell, Org.Syntheses I, 78, New York 1941
- 41) St.v. Kostanecki, G. Rossbach, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 2246 (1896)
- 42) R.L. Shriner, R.C. Fuson, Identification of Organic Compounds, 164,
New York 1948
- 43) N. Rabjohn, Org.Syntheses III, 375, New York 1955
- 44) A. S. Keston, D. Rittenberg, R. Schoenheimer, J.biol.Chem. 122, 227 (1937)
- 45) H. Stangl, Diplomarbeit, München 1958
- 46) W.M. Dehn, K.E. Jackson, J.Amer.chem.Soc. 55, 4285 (1933)
- 47) J.R. Johnson, E.A. Cleveland, Org. Syntheses II, 151, 153, New York 1943
- 48) A.v. Baeyer, Liebigs Ann.Chem. 245, 103, 159, 161 (1888)



Lebenslauf

Als drittes Kind des Glasschmuckerzeugers Franz Pohl und seiner Ehefrau Paula, geb. Endler, wurde ich am 18. Januar 1929 in Gablonz a. d. Neisse geboren. Meine Kindheit verlebte ich im Elternhause in Morchenstern, Kreis Gablonz. Hier besuchte ich von 1935 bis 1939 die Volksschule und anschliessend bis 1945 die Oberschule in Gablonz. Nach der Vertreibung aus der Heimat im Juli 1945 setzte ich den Schulbesuch zunächst in Dessau, ab 1946 in Kaufbeuren im Allgäu fort, wo ich im März 1947 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1947 erhielt ich die Zulassung zum Studium der Fächer Chemie, Physik und Mathematik an der Philosophisch-theologischen Hochschule in Passau, ab Wintersemester 1949/50 war ich als Chemiestudent an der Universität München eingeschrieben. Am 19. Juli 1951 unterzog ich mich der Diplomvorprüfung, am 19. November 1954 der Diplomhauptprüfung für Chemiker. Im Anschluss daran arbeitete ich im Institut für organische Chemie unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. R. Huisgen an meiner Diplomarbeit und der hier niedergeschriebenen Doktorarbeit. Seit dem 1. September 1958 verwalte ich am gleichen Institut eine Assistentenstelle.

